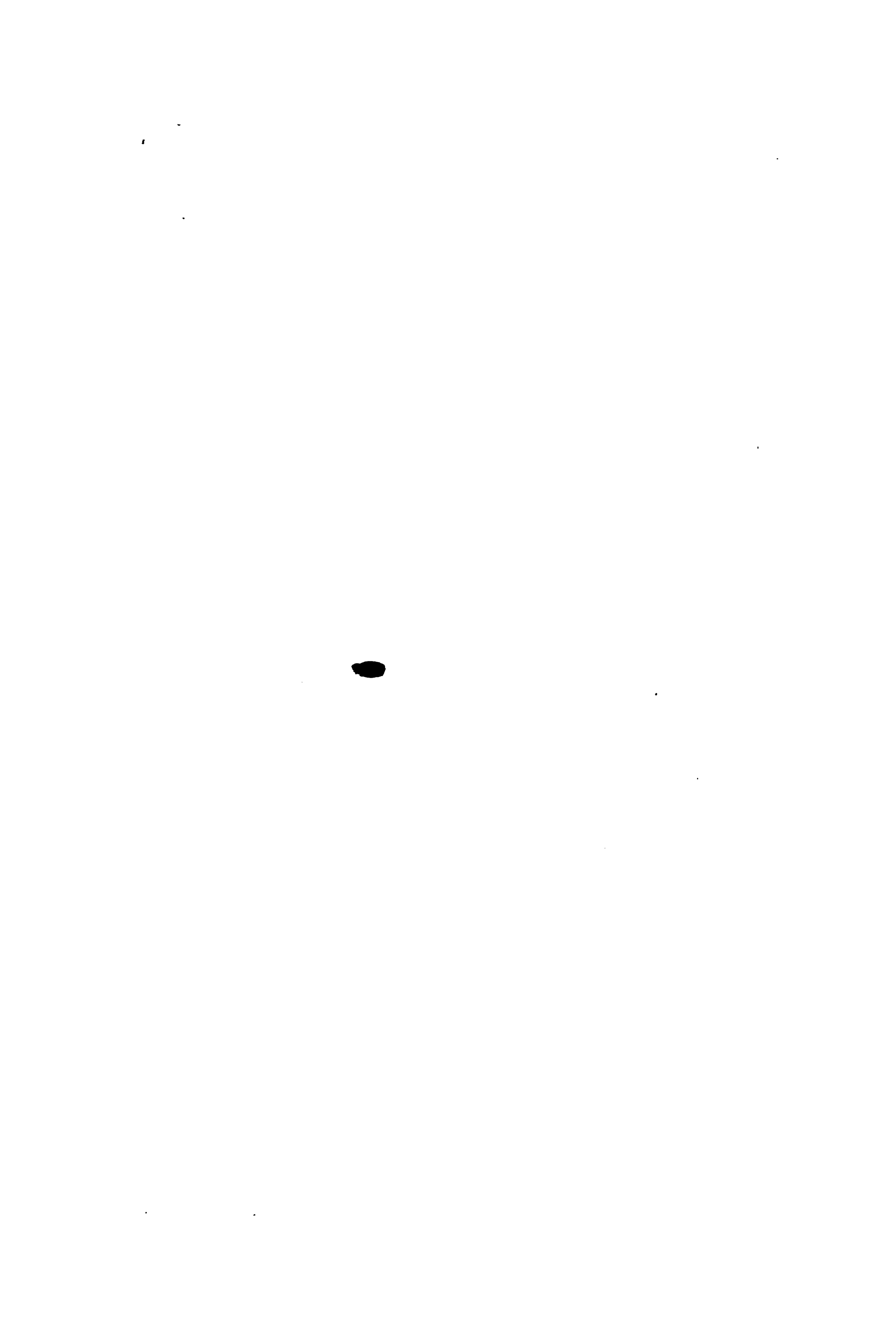

NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06906942 9











Journal
für
Chemie und Physik

in Verbindung
mit
mehreren Gelehrten
herausgegeben
vom

Dr. *Fr. W. Schweigger-Seidel*,
außerordentlichem Professor der Medicin auf der Universität zu Halle.

LXII. Band.
(Der dritten Reihe zweiter Band.)
Mit zwei Kupfertafeln.

Halle,
bei Anton und Gelbcke.

1831.

Neues Jahrbuch
der
Chemie und Physik.

**Eine wissenschaftliche Zeitschrift
des
pharmaceutischen Instituts zu Halle.**

**Unter besonderer Mitwirkung
der**

HH. Berzelius, Biltz, Brandes, Breithaupt, Cölreuter, Döbereiner, Duflos, Erdmann, Fuchs, Kämtz, Kersten, v. Kobell, Marx, Pfaff, Reich, Reichenbach, Schweigger und Zeise

**herausgegeben
vom**

Dr. *Fr. W. Schweigger-Seidel*,
ausserordentlichem Professor der Medicin auf der Universität zu Halle.



Zweiter Band.
(1831. Band II.)
Mit zwei Kupfertafeln.

**Halle,
bei Anton und Gelbcke.**

1831.

Inhaltsanzeige.

Erstes Heft.

Zweites Heft.

Drittes Heft.

Viertes Heft.

Kohlenstoffverbindungen S. 393 — 441.

1. *Ueber die zwischen Platinchlorid und Alkohol Statt findenden wechselseitigen Zersetzungen, und die daraus entstehenden neuen Körper*, von Dr. *W. Chp. Zeise*.

Wirkung des Alkohols auf Platinchloridul 395 und Platinchlorid 396. *Rohes entzündliches Chlorid*, welches aus dem letzteren dabei entsteht 397, und Abscheidung des *reinen entzündlichen Chlorids* und einer eigenthümlichen *braunen Substanz* aus demselben 398. 411. 426. — Ueber das schwarze Pulver (*explodirender Platinniederschlag*), welches aus dem Chloridul erzeugt wird 395. 399. 401. Ueber einige Ungleichheiten bei dieser Wirkung 400. — Ueber die explodirende und den Alkohol entzündende Eigenschaft jenes schwarzen Platinniederschlages 401, der nicht blos aus metallischem Platin besteht, sondern auch Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthält 402, und auch durch Digestion des entzündlichen Chlorides mit Kali oder Talkerde gewonnen werden kann 403. 410. Scheint mithin einigermafsen dem Knallgold analog zusammengesetzt, insofern der Stickstoff des letztern dort vom Kohlenstoffe vertreten wird *ebend.* Erklärlich ist daher, wie ein ähnlicher Platinniederschlag auch durch Behandlung des schwefelsauren Platinoxydes mit Alkohol gebildet werden könne 404. Ohne Zweifel rührt die Wirkung jenes explodirenden, Kohlenstoff und Wasserstoff haltigen, Niederschlags auf den Alkohol von derselben Kraft her, welche die analoge Wirkung des fein zertheilten metallischen Platins (*Liebig's* Platinschwarz) erzeugt 404, nur dafs jener den Alkohol entzündet (wenn er vollkommen frei von Chlor ist), dieses hingegen darin blos erglüht 405. Die Unbeständigkeit jenes explodirenden Niederschlages schreckte den Verfasser von dessen quantitativer Zerlegung ab 402. Ueber das beste Verfahren zur Darstellung eines zur Weingeistentzündung besonders geeigneten Präparates 406. — *Entzündliches Platinchlorid* und Darstellungsweise desselben 398 im möglichst reinen Zustande 407. Beachtungswerthe Vorsichtsmafsregeln dabei 408. Eigenschaften desselben und freiwillige Zersetzung in der Wärme 409, welche durch überschüssige Salzsäure sehr beschränkt wird 410. Zersetzung durch Talkerde und durch Kali 403. 410. Braune Substanz und eigenthümlicher Geruch, welche bei allen diesen Zerlegungen erzeugt werden, und an diejenige Substanz erinnern, welche *Liebig* durch Wirkung des metallischen Platins auf Alkohol erhielt 411 (vgl. 398 und 426.). Verhalten gegen salpetersaures Silberoxyd, welches nur ein Theil des Chlors daraus niederschlägt, 412, woraus folgt, dafs nur dieser in Form von Platinchlorid darin enthalten seyn werde, der nicht gefüllte Antheil aber mit dem Kohlenwasserstoffgehalte des Präparats in ähnlicher Weise verbunden seyn möge, wie im Chlor- und Hydrochloräther 413. Versuche, durch Schwefelwasserstoff den Gehalt von Chlor-Kohlenwasserstoff im reinen Zustand abzuscheiden *ebend.*, was nicht gelang, aber eine neue, beachtungswerthe Verbindung zu liefern schien 414. Verhalten zum Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium *ebend.* Versuche, das Platin durch Ku-

---

Verbesserungen

gröſstentheils bereits anderweitig angezeigter Druckfehler.

Bd. II. S. 7 Z. 6 von oben statt „nachträgliche“ lies: *nachträglich.*
— „ „ „ 9 v. o. st. „0,0694“ l. 0,0647.
— „ 17 „ 16 v. o. st. „Finesterre“ l. *Finisterre.*
— „ 27 „ 16 v. o. st. „Cl Pb“ l. Pb Cl.
— „ „ „ 13 v. u. st. „eine den“ l. *eine solche den.*
— „ 71 „ 5 v. u. st. „$\frac{1}{200}$“ l. $\frac{1}{2000}$.
— „ 73 „ 15 v. o. st. „0,33“ l. 0,03.
— „ 136 „ 16 v. o. ist hinter „Aether“ einzuschieben: *und die Blausäure.*
— „ 180 „ 7 v. o. st. „Cyansäuren“ l. *Cyanursäuren.*
— „ 279 „ 6 v. o. u. f. ist zu lesen: *Er hat geschmolzen und erstarrt bei 20° C. ein specifisches Gewicht, nach mehreren Wägungen im Mittel* = 92,56.
— „ 386 „ 6 v. u. st. „Zinnes“ l. *Zinkes.*

Isomorphe Mineralkörper.

Ueber
die chemische Zusammensetzung der Braunbleierze
von
C. Kersten in Freiberg.

In nachfolgender kleiner Abhandlung erlaube ich mir die Resultate der chemischen Zerlegung der mehresten Abänderungen der Braunbleierze von verschiedenen Fundorten, in der Reihenfolge, wie ich selbige erhielt, mitzutheilen. Ich glaube sie am besten mit einer kurzen historischen Notiz über diejenige Abänderung beginnen zu können, welche durch ihr interessantes Mischungsverhältniſs Veranlassung zu nachstehenden Untersuchungen gab.

Vor mehreren Monaten kam auf der Grube Sonnenwirbel bei Freiberg, auf dem Erwünschte Hoffnunger stehenden Gange, in der tiefen Stollnsohle, ein Mineral vor, welches in seinen äuſseren Eigenschaften zwar dem sogenannten traubigen Braunbleierz ähnelte, allein doch auch wesentliche Verschiedenheiten, namentlich ein viel geringeres specifisches Gewicht als jenes, zeigte. Herr Prof. *Breithaupt* unterwarf dieses Mineral einer mineralogischen Untersuchung und theilte eine mineralogische Beschreibung der äuſseren Charaktere desselben im 3ten Hefte des 3ten Bandes

vom Jahrbuche für 1830 (S. 311.) mit, aus welcher ich folgende Data entlehne.

Dieses Mineral findet sich in einzelnen aufgewachsenen Kugeln und Tropfen, in deren Innerem man eine vielfache concentrische Streifung erkennt, welche Erscheinung Herrn Prof. *Breithaupt* veranlaſste, dasselbe mit dem Namen *Polysphärit* zu bezeichnen. Das Mineral gehört nach ihm zur Ordnung der Spathe, nach dem Systeme von *Mohs* zu der der Baryte. Es besitzt Fettglanz und hat eine braune Farbe, welche vom Nelkenbraunen sich bis in das Isabellgelbe verläuft. Diese Farben-Nüancen bilden im Innern viele concentrische Streifungen. Dasselbe erscheint nur in Kugeln und Tropfen, auf deren Oberfläche man kleine, aber nicht bestimmbare, Krystalle erkannte. Die Tropfen häufen sich selten zu nierförmigen Parthieen zusammen. Es zeigt einen mittleren Grad des Glanzes und sternförmig aus einander laufend strahligen Bruch, der zarter werdend, ins dichte Muschliche übergeht. Die Härte des Minerals ist = 4 oder der des Kalkspaths gleich. Sein specifisches Gewicht im höchsten Grade der Reinheit ist = 6,092.

Die erste Kenntniſs desselben verdankt man Herrn Bergrath *Freiesleben*, welcher es in seinen *Geognostischen Arbeiten* Bd. VI. S. 148—150 von dem eigentlichen Braunbleierze trennt, anhangsweise bei demselben aufführt und eine vollständige mineralogische Beschreibung davon entwirft. Auch enthält die, von der Universität zu Moskau acquirirte, ehedem Herrn Bergrath *Freiesleben* gehörige, Mineraliensammlung 4 Stücke dieses Minerals. In der Beschreibung

derselben führt es Herr Staatsrath *von Fischer* *) unter dem Namen *plomb brun réniforme* auf; auch ersieht man daselbst, dafs es früher auch, aufser Freiberg, zu Johanngeorgenstadt und zu Mies in Böhmen vorgekommen ist.

Da das specifische Gewicht dieses Minerals — 5,836 bis 6,092 — bedeutend geringer ist, als das des sogenannten Grün- und Braunbleierzes, welches nach *Mohs* von dem gelblich grünen von Johanngeorgenstadt = 7,208, von dem grünen von Zschopau 7,098, von dem von *Wöhler* untersuchten, von demselben Fundorte, nach *G. Rose* 7,054 beträgt: so wurde es sehr wahrscheinlich, dafs auch in der chemischen Zusammensetzung beider Mineralkörper eine Verschiedenheit Statt finden werde, und die Vermuthung lag sehr nahe, dafs vielleicht der Polysphärit ein anderes Sättigungsverhältnifs zwischen seinen Bestandtheilen darbiete, als die Grün- und Braunbleierze, oder die Basis der letzteren bei jenem durch eine andere, specifisch leichtere, theilweis ersetzt werde.

Um hierüber Aufschlufs zu erhalten, habe ich dieses Mineral einer genauen chemischen Untersuchung unterworfen, zu welcher mir von Herrn Bergmeister *von Weifsenbach* ausgezeichnet reine Stücke, an denen auch mit bewaffnetem Auge keine Spur einer fremdartigen Beimengung zu entdecken war, gefälligst mitgetheilt wurden.

Vorläufige Untersuchung.

Für sich schmilzt das Mineral erst an den äufsersten Kanten, schwillt sodann etwas auf und schmilzt

*) *Musée d'histoire naturelle de l'université Imp. de Moscou* par *Fischer* de Waldheim. Tome II. p. 297.

endlich bei strengem Blasen zu einer weifsen, emailähnlichen Masse. Die Flamme erscheint bei diesem Versuch an den Kanten grün gefärbt. Wird ein kleines Stückchen des Minerals in eine geschmolzene Perle von Phosphorsalz getragen und diese hierauf wieder erhitzt, so entsteht ein starkes Aufbrausen und man nimmt den Geruch von Salzsäure wahr. Mit Soda geschmolzen, erhält man etwas metallisches Blei, und eine braune halbgeschmolzene Schlacke. Ein Geruch nach Arsenik war bei diesem Versuche nicht wahrzunehmen.

Mit Boraxsäure und Eisen wurde Phosphoreisen und metallisches Blei erhalten. Das Mineral löste sich, ohne Gasentbindung und ohne einen Rückstand zu hinterlassen, vollständig bei gewöhnlicher Temperatur in Salpetersäure auf. Die Auflösung bildete eine farblose Flüssigkeit, aus welcher in der Kälte, nächst salpetersaurem Blei, noch Chlorblei in langen Nadeln anschofs. Diese Auflösung zeigte folgendes Verhalten:

Salpetersaures Silber lieferte einen starken Niederschlag von Chlorsilber. Ein Strom Schwefelwasserstoffgas bewirkte einen starken braunen Niederschlag, welcher, wie die weitere Untersuchung zeigte, gänzlich aus Schwefelblei bestand. Bei einem längeren Hindurchleiten dieses Gases zeigte sich ein schwacher gelblicher Niederschlag von Schwefel.

Wasserstoffschwefeliges Schwefelammonium brachte in der Flüssigkeit, aus welcher das Blei vollständig durch Schwefelwasserstoffgas abgeschieden war, einen weifsen Niederschlag hervor, in welchem ich zuerst Thonerde vermuthetete, da man diese Base durch das Löthrohr erkannt zu haben glaubte. Eine

nähere Untersuchung zeigte jedoch, dafs dieser Niederschlag aus basisch phosphorsaurem Kalke bestand. Um völligen Aufschlufs über die An- oder Abwesenheit der Thonerde zu erhalten, schmolz ich, nach der Angabe von *Berzelius*, 2 Theile des Minerals mit 6 Theilen kohlensauren Natrons und $1\frac{1}{2}$ Theilen Kieselerde zusammen und löste die geschmolzene Masse in Wasser auf. Der hierbei bleibende Rückstand wurde mit Salzsäure behandelt, die Kieselerde wie gewöhnlich abgeschieden und die hiervon abfiltrirte Flüssigkeit auf Thonerde geprüft, allein keine Spur dieser Basis, dagegen *Kalkerde*, aufgefunden. Aus der durch Schwefelwasserstoffgas von Blei gänzlich befreiten Auflösung des Minerals, fällte Schwefelsäure einen voluminösen Niederschlag, der sich theilweis in einer grofsen Menge Wasser auflöste, welche Auflösung sehr stark durch oxalsaures Kali getrübt wurde. Die nach der Fällung des Kalkes zurückgebliebene und mit Alkohol, zur völligen Abscheidung des schwefelsauren Kalkes, versetzte Flüssigkeit enthielt weiter keine Basen. Salpetersaures Silber bewirkte darin einen gelben, in Aetzammoniak und Salpetersäure leicht auflöslichen Niederschlag.

Um das Mineral auf einen Gehalt an Flufssäure zu untersuchen, wurde 1 *Gramme* desselben in einem Platintiegel mit Schwefelsäure erwärmt. Eine darüber gelegte Glasplatte zeigte sich nach dem Versuche sehr stark angegriffen. Diese auffallende Erscheinung bewog mich, den gedachten Versuch noch mehreremale zu wiederholen, wobei jedoch stets das erwähnte Resultat erhalten und der Gehalt an *Flufssäure* in diesem Mineral auf das Ueberzeugendste dargethan wurde. —

Chlor, Fluor, Phosphorsäure, Kalk und Blei in dem untersuchten Minerale verbunden sind, gelangt man jedoch sehr bald, wenn man die Resultate der Untersuchungen von Herrn *Wöhler* über die phosphor- und arseniksauren Bleierze, und die von Herrn *G. Rose* *) über die Apatite, welche zuerst eine richtige Kenntnifs des Mischungsverhältnisses dieser Mineralien geliefert haben, in Erwägung zieht. Aus Ersteren geht hervor, dafs die Grünbleierze Verbindungen sind von 1 Atom Chlorblei und 3 Atomen zwei Drittel phosphorsaurem oder arseniksaurem Bleioxyd, und dafs darin Phosphorsäure und Arseniksäure sich sowohl in in unbestimmten Verhältnissen vermischen, als auch völlig ersetzen können, ohne dafs hierdurch weder eine Veränderung in dem Krystallsysteme, noch in dem relativen Verhältnisse des Bleies in dem basischen Salze zu dem im Chlorblei eintritt. Die Untersuchungen von Herrn *G. Rose* über die Zusammensetzung der Apatite zeigen, dafs diese mit den phosphor- und arseniksauern Bleierzen isomorph sind, und dafs rücksichtlich der chemischen Zusammensetzung beider Mineralspecien eine gleiche chemische Formel Statt findet, nämlich:

$$R \left\{ \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{F} \end{matrix} \right. + 3\,R^3 \left\{ \begin{matrix} \ddot{\text{P}} \\ \ddot{\text{As}} \end{matrix} \right.$$

In dieser Formel deutet *R* Radical an und die Apatite sind in chemischer Beziehung nur dadurch von den Grünbleierzen unterschieden, dafs in den ersten Chlor und Fluor, in den letzteren Phosphorsäure und Arseniksäure sich einander ersetzen. Bei den Apatiten ist das Radical Calcium, bei den Grünbleierzen Blei.

*) *Poggendorff's* Ann. d. Ph. u. Ch. Bd. 9. S. 187.

Vergleicht man die Ergebnisse der erwähnten Untersuchungen mit denen vorstehender Analyse, so bemerkt man leicht, in welcher nahen Beziehung letztere zu ersteren stehen, und der Polysphärit erscheint nun als ein *Grünbleierz*, in welchem ein Theil des Bleies durch *Kalk*, und ein Theil des Chlors durch *Fluor* vertreten ist, oder in welchem Chlor und Fluor, Blei und Kalk mit einander isomorph sind. Obgleich man nun hierdurch zu der wahrscheinlichsten Vorstellung der Art der Zusammensetzung dieses Minerals gelangt ist und das Verhältnifs der Chlor- und Fluor-Verbindungen zu den basischen Salzen kennt: so bleibt jedoch immer noch die *Art* der Vereinigung der Verbindung des Chlors und Fluors mit Calcium oder mit Blei zu erwägen übrig. — Man kann nämlich annehmen, dafs in dem untersuchten Minerale Chlor und Fluor gemeinschaftlich mit Blei verbunden sind, und in diesem Falle würde die Formel für das Mineral

$$\mathrm{Pb}\left\{\begin{matrix}\mathrm{\bar{Cl}}\\ \mathrm{\bar{F}}\end{matrix}\right. + 3\left.\begin{matrix}\dot{\mathrm{Pb}}^3\\ \dot{\mathrm{Ca}}^3\end{matrix}\right\}\dddot{\bar{\mathrm{P}}}$$

seyn; oder auch, dafs das Chlor mit dem Bleie zu Chlorblei, und das Fluor mit einem Theile des Kalkes zu Fluorcalcium vereinigt ist, und dann wird die chemische Zusammensetzung dieses Minerals durch folgende Formel repräsentirt werden:

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{Pb\,\bar{Cl}}\\ \mathrm{Ca\,\bar{F}}\end{matrix}\right\} + 3\left.\begin{matrix}\dot{\mathrm{Pb}}^3\\ \dot{\mathrm{Ca}}^3\end{matrix}\right\}\dddot{\bar{\mathrm{P}}}$$

Mehrere Umstände, deren ich am Schlusse dieser Abhandlung Erwähnung thun werde, namentlich der, dafs, wie aus sämmtlichen Untersuchungen verschiedener Abänderungen der Braunbleierze hervorgeht, alle von mir untersuchte Braunbleierze, die *Fluor*

enthalten, auch *Kalk* in ihrer Mischung enthielten, und umgekehrt, alle in denen kein Kalk gefunden wurde, auch kein Fluor enthielten — machen die letztere Vorstellung über die Art der Verbindung der Bestandtheile dieses Minerals am wahrscheinlichsten. Folgt man also dieser Vorstellung, so kann man leicht, mittelst Rechnung nach den neuesten Aequivalenten von *Berzelius* die Mengen von Fluor, oder Phosphor- und Flufssäure, welche der Polysphärit enthält, und die durch Analyse nicht bestimmt wurden, finden. — Vermittelst einer einfachen Gleichung, bei welcher man die durch Analysen gefundenen Mengen Bleioxyd und Chlor zum Grunde legt, erhält man die in dem Mineral enthaltenen Mengen von Fluorcalcium und basisch phosphorsaurem Kalke, woraus sich das Weitere ergiebt. — Die chemische Zusammensetzung des Polysphärits ist daher nach letztgedachter Formel berechnet:

Chlorblei „ „	= 10,838	mit	8,073 Blei
Fluorcalcium „ „	= 1,094	—	0,567 Calcium
Basisch phosphorsaures Blei	= 77,015	—	58,918 Blei
Basisch phosphorsaurer Kalk	= 11,053	—	6,025 Kalk
	100,000.		

Das berechnete Resultat bestätigt nicht nur auf das Genaueste die Vorstellung, welche wir uns über die Art der Verbindung der Bestandtheile der untersuchten Abänderung von Braunbleierz machten, sondern zeigt auch zu gleicher Zeit die Richtigkeit der chemischen Untersuchung; denn die durch die Berechnung gefundene Menge Kalkes stimmt sehr gut mit der durch die Analyse gefundenen überein, wenn man erwägt, dafs die Bestimmung desselben in dem vorliegenden Falle nicht mit jener Strenge, wie die des Chlors und des Bleioxydes geschehen kann.

Geht man aber von der Ansicht aus, dafs in dem untersuchten Minerale Fluor, analog dem Chlor, mit Blei vereinigt ist, welche jedoch, wie ich bereits erwähnte, weniger richtig und befolgenswerth erscheint, und legt man bei einer ähnlichen Berechnung, wie oben, die durch die Analysen gefundenen Mengen von Chlor und Bleyoxyd zum Grunde, so ist dasselbe zusammengesetzt aus:

Chlorblei „ „ „	= 10,838	mit 8,073 Blei	66,991
Fluorblei „ „ „	= 3,398	— 2,871 —	
Basisch phosphorsaurem Bleioxyd	= 73,255	— 56,047 —	
Basisch phorphorsaurem Kalk	= 12,509	— 6,815 Kalk	
	100,000.		

Da vorstehende chemische Untersuchung der mit dem Namen Polysphärit belegten Abänderung von Braunbleierz zeigt, dafs in derselben ein Theil des Chlors durch Fluor ersetzt wird, ohne dafs eine Störung des Mischungsverhältnisses, oder eine Abweichung von jener für die Grünbleierze aufgestellten Formel Statt findet, so lag es in den Grenzen gröfster Wahrscheinlichkeit, dafs es vielleicht noch mehrere Abänderungen der Grün- und Braunbleierze gäbe, die Kalk und Fluor in ihrer Zusammensetzung enthielten.

Diefs bewog mich zuvörderst mehrere Arten Braunbleierze von verschiedenen Fundorten zu analysiren; namentlich richtete ich mein Augenmerk auf diejenigen, welche ein geringes specifisches Gewicht zeigten.

Da ich bei der Untersuchung derselben ganz denselben Gang verfolgte, welchen ich bei vorstehender Untersuchung einschlug, und über dessen Einzelheiten ich eben Rechenschaft ertheilte, so glaube ich diese bei

den nachfolgenden Untersuchungen nicht wieder anführen zu dürfen.

2.) *Traubiges Braunbleierz von Mies.*

Zu Mies in Böhmen kommt, auf Gängen im Thonschiefer, mit silberarmem Bleiglanz und Quarz, Braunbleierz in verschiedenen Abänderungen in Bezug auf Gestalt und Farbe vor. Das zu dieser Untersuchung angewandte Exemplar bildete traubige und kugelige Massen von Erbsengröfse. Die Kugeln waren auf Bleiglanz aufgewachsen und zeigten im Innern eine leberbraune, ins Gelbliche übergehende Farbe. Auf der Oberfläche waren sie rauh, zuweilen krystallinisch; stets zeigten sie muschlichen Bruch. Das specifische Gewicht dieser Abänderung war = 6,444. Wurden gepulverte Krystalle mit Schwefelsäure in einem Platintiegel erwärmt, so fand eine starke Aetzung einer darüber gelegten Glastafel Statt.

Vor dem Löthrohre zwischen einer Platinzange erhitzt, schmolz das Mineral und krystallisirte beim Erkalten. Die Flamme wurde an der Spitze sehr merkbar grün gefärbt. Durch Zusammenschmelzen mit Soda auf Kohle erhielt ich metallisches Blei und eine braune Schlacke. Bei diesem Versuche konnte ich keinen Geruch nach Arsenik wahrnehmen. Die Auflösung des Minerals in Salpetersäure, aus welcher das Blei vermittelst Schwefelwasserstoffs abgeschieden worden war, erlitt durch mit Alkohol versetzter Schwefelsäure und durch oxalsaures Kali eine starke Trübung; dagegen wurde aus derselben durch wiederholtes Hindurchleiten eines Stromes von Schwefelwasserstoffgas nur ein geringer gelblicher Niederschlag gefällt, welcher aus Schwefel bestand. Hieraus ergiebt

sich die völlige Abwesenheit von Arseniksäure. Nach einem Mittel von 2 Analysen, welche mit 3 Grm. angestellt wurden, fand ich 100 Theile dieses Minerals zusammengesetzt aus:

75,830 Bleioxyd
2,110 Salzsäure
3,711 Kalk
18,349 Phosphorsäure, Flufssäure, Spur von Eisen u. Verlust
100,000.

Diefs giebt folgende Zusammensetzung:

Chlorblei „ „ „ „ „ „ „ =	10,642
Fluorcalcium „ „ „ „ „ „ =	0,248
Basisch phosphorsaures Bleioxyd =	81,651
Basisch phosphorsaurer Kalk „ =	7,457
	99,998.

3.) *Krystallisirtes Braunbleierz von Mies.*

Das zu nachstehender chemischer Analyse angewandte Exemplar bildete ausgezeichnete Prismen von circa ⅓ Zoll Länge, zwei Linien Breite und von nelkenbrauner Farbe. Sie waren schwach durchscheinend und zeigten auf den Flächen senkrecht auf die Axe ($R - \infty$) eine drusige Oberfläche. Das eigenthümliche Gewicht derselben war = 6,983. Wurden gepulverte Krystalle mit concentrirter Schwefelsäure in einem Platintiegel übergegossen und damit erwärmt, so fand eine starke Aetzung der über den Platintiegel gelegten Glasplatte Statt. Vor dem Löthrohre verhielten sie sich wie die vorstehende Abänderung.

100 Theile des Minerals fand ich zusammengesetzt aus:

81,330 Bleioxyd
1,909 Salzsäure
0,430 Kalk
16,331 Phosphorsäure, Flufssäure und Verlust
100,000.

Berechnet man diese Zahlen nach obiger Formel, und legt bei dieser Berechnung die erhaltenen Mengen von Chlor und Bleioxyd zu Grunde, so besteht das krystallisirte Braunbleierz von Mies aus:

Chlorblei „ „ „ „ „ „ „ =	9,664
Fluorcalcium „ „ „ „ „ „ =	0,219
Basisch phosphorsaurem Bleioxyd =	89,268
Basisch phosphorsaurem Kalk „ =	0,848
	99,999.

4.) *Krystallisirtes Braunbleierz von Bleistadt.*

Dieses bildet bekanntlich die schönste Abänderung von den krystallisirten Braunbleierzen und erscheint in vollkommen durchsichtigen Prismen von nelkenbrauner Farbe. Herr Professor *Breithaupt* hatte die Gefälligkeit, mir sehr schöne Krystalle zu dieser Untersuchung mitzutheilen. — Das specifische Gewicht dieser Abänderung ist = 7,009. Vor dem Löthrohre zerspringt es und schmilzt später, wobei es die Flamme grünlich färbt. Die Perle krystallisirt nach dem Erkalten. Mit kohlensaurem Natron geschmolzen, erhält man metallisches Blei, allein keine Anzeigen von einem Arsenikgehalte. Mit Schwefelsäure erwärmt, ätzt dasselbe das Glas. Die vom Blei durch Schwefelwasserstoff befreite Auflösung des Minerals wird stark durch oxalsaures Kali und mit Alkohol verdünnte Schwefelsäure gefällt. Durch längeres Hindurchleiten eines Stromes von Schwefelwasserstoffgas fällt nur eine geringe Menge Schwefel nieder.

100 Theile des Minerals waren zusammengesetzt aus:

81,460	Bleioxyd
1,956	Salzsäure
0,320	Kalkerde
16,264	Phosphorsäure, Flufssäure und Verlust
100,000.	

Die Zusammensetzung dieses Braunbleierzes ist, nach obiger Formel berechnet, unter Zugrundelegung der gefundenen Mengen von Chlor und Bleioxyd, folgende:

Chlorblei „ „ „ „ „ „ „	=	9,918
Fluorcalcium „ „ „ „ „	=	0,137
Basisch phosphorsaures Bleioxyd	=	89,174
Basisch phosphorsaurer Kalk „	=	0,771
		100,000.

5.) *Krystallisirtes Braunbleierz aus England.*

Dieses Braunbleierz bildet auf Bleiglanz aufsitzende zarte Nadeln von leberbrauner Farbe, welche vollkommen durchsichtig und von starkem Demantglanze sind. Ich bin nicht im Stande den Fundort dieser Abänderung genau anzugeben; ich kaufte sie im vorigen Jahr in *Lyon* von dem Naturalienhändler *Lafont* mit obiger sehr allgemeinen Etiquette. Vor dem Löthrohre zeigt dieses Braunbleierz dieselben Erscheinungen, wie die früher untersuchten Varietäten. Bei der Behandlung mit Soda war kein Arsenikgeruch wahrzunehmen, defsgleichen konnte dieses Metall in der Auflösung des Minerals in der mehrmals angegebenen Weise nicht aufgefunden werden. Durch Behandlung mit Schwefelsäure erhielt ich deutliche, wiewohl sehr schwache Anzeigen von der Gegenwart von Flufssäure; auch zeigte sich ein sehr geringer Kalkgehalt, als ich die Auflösung nach der Trennung des Bleies concentrirte, mit Alkohol und sodann mit Schwefelsäure versetzte. Die quantitative Bestimmung der Bestandtheile dieses Bleierzes konnte nur durch eine Analyse mit $0^{g},9$ geschehen.

Nach dieser Analyse besteht es in 100 Theilen aus:

82,083	Bleioxyd
1,990	Salzsäure
0,320	Kalk
15,607	Phosphorsäure, Flufssäure und Verlust
100,000.	

Berechnet man diese Analyse nach obiger Formel und legt hier bei die gefundene Menge Bleioxyd und Salzsäure zu Grunde, so ist das untersuchte Braunbleierz zusammengesetzt aus:

Chlorblei „ „ „ „ „ „ „	= 10,074
Fluorcalcium „ „ „ „ „ „	= 0,130
Basisch phosphorsaurem Bleioxyd	= 89,110
Basisch phosphorsaurem Kalk „	= 0,682
	99,996.

6.) *Amorphes Braunbleierz von der Grube Niclas bei Freiberg.*

Diese Abänderung von Braunbleierz verdanke ich der Gefälligkeit des Herrn Bergraths *Freiesleben*. Sie ist beschrieben in dessen *Geognost. Arb.* Bd. 6. S. 147., verhält sich vor dem Löthrohre, wie die vorstehenden und zeigt keinen Arsenikgehalt. — Wurde dieses Braunbleierz mit Schwefelsäure in einem Platintiegel erwärmt, so wurde eine über letzteren gelegte Glasplatte stark angegriffen. In der Auflösung desselben in Salpetersäure, aus welcher das Blei auf die eben angegebene Weise abgeschieden worden war, brachten Schwefelsäure und oxalsaures Kali weifse Niederschläge hervor. Salpetersaures Silber lieferte bei Anwendung gehöriger Vorsicht ein eigelbes Präcipitat. Demnach ist dieses Braunbleierz wie die früher untersuchten zusammengesetzt und enthält Kalk und Flufssäure. Die geringe Menge des mir zu Gebote stehenden Materials erlaubte keine quantitative Untersuchung.

7.) *Krystallisirtes Braunbleierz von Poullaouen* (dep. *Finesterre*).

Diese Varietät von Braunbleierz, welche eine der bekanntesten und charakteristischesten ist, kommt in langen, oft mehrere Linien starken Prismen vor, die oft stark verwachsen sind, und an denen man nicht sehr häufig Endkrystallisation bemerkt. Mehrstens ist diese dann die Fläche senkrecht auf die Axe des Prisma's. Die einzelnen Prismen sind meistens mit einem undurchsichtigen braunen Ueberzuge versehen, welchen ich aus *phosphorsaurem Eisenoxyde*, mit *phosphorsaurem Bleioxyd* verbunden, zusammengesetzt fand.

Das specifische Gewicht reiner, von dem erwähnten Ueberzuge befreiter Krystalle ist nach Herrn Professor *Breithaupt* = 7,0485.

Von dem Löthrohre für sich allein behandelt, schmilzt dieses Braunbleierz zu einem polyëdrischen Korn und färbt die Flamme schwach grün. Wird ein Splitter davon in eine geschmolzene Perle von Phosphorsalz getragen, und diese sodann erhitzt, so ist ein starkes Aufbrausen wahrnehmbar. Bei der Behandlung mit Soda auf Kohle, erhält man viel metallisches Blei, aber keine Anzeigen von der Gegenwart von Arsenik.

Mit Schwefelsäure in einem Platintiegel erwärmt ist keine Entbindung flufssaurer Dämpfe und keine Aetzung einer über den Tiegel gelegten Glasplatte wahrzunehmen. In der Auflösung des Minerals, aus der ich zuvor Chlor und Blei entfernt hatte, brachten Schwefelsäure und oxalsaures Kali, auch nach dem Concentriren derselben, keine Veränderung hervor. Durch wiederholtes Durchströmen von Schwefelwasserstoffgas

entsteht kein Niederschlag von Schwefelarsenik. Aus diesen Versuchen erhellet mithin die völlige Abwesenheit von Fluor, Arseniksäure und Kalk in diesem Bleierz, und dasselbe enthält, wie weitere Versuche zeigten, nur Chlor, Blei und Phosphorsäure.

Nach zwei Untersuchungen, von denen jede mit 4 Grm. reiner, von dem eisenhaltigen Ueberzuge befreiter, Krystallstücken angestellt wurde, besteht das Braunbleierz von *Poullaouen* in 100 Theilen aus:

82,301 Bleioxyd
1,989 Salzsäure
15,710 Phosphorsäure mit Spuren von Eisen u. Verlust.
100,000.

oder aus:

10,09 = 1 At. Chlorblei und
89,91 = 3 At. zwei Drittel phosphors. Bleioxyd.
100,00.

8.) *Amorphes Braunbleierz von Poullaouen.*

Um zur völligen Gewiſsheit über die Abwesenheit des Fluors und Kalkes in den Braunbleierzen von Poullaouen zu gelangen, und möglichst viele Data zur Begründung einer richtigen Vorstellung über die chemische Zusammensetzung dieser Mineralspecies zu erlangen, habe ich noch eine Varietät derselben von dem gedachten Fundort einer chemischen Untersuchung unterworfen. Das untersuchte Stück bestand in einer derben, auf der Oberfläche drusigen Masse, welche an einigen Stellen eine gelblich graue, an anderen dagegen eine haarbraune Farbe zeigte. Sein spec. Gewicht fand ich = 7,050. — Vor dem Löthrohre verhielt es sich genau, wie die krystallisirte Abänderung; auch war bei dem Zusammenschmelzen mit kohlensaurem Natron kein Arsenikgeruch wahrzunehmen. Durch

Erwärmen des gepulverten Minerals mit Schwefelsäure im Platintiegel wurde eine über letztern gelegte Glasplatte nicht im mindesten angegriffen. In der Auflösung desselben konnte ich durch wiederholte Versuche in eben bemerkter Weise keinen Kalk auffinden, und durch Aetzammoniak wurde nur eine kleine Menge Eisenoxyd gefällt.

100 Theile dieses Minerals wurden zerlegt in

82,290 Bleioxyd
1,989 Salzsäure
15,721 Phosphorsäure mit Spur von Eisenoxyd u. Verlust
100,000.

oder in

10,069 = 1 At. Chlorblei
89,931 = 3 At. zwei Drittel phosphors. Bleioxyd
100,000.

Der leichtern Uebersicht wegen habe ich die Resultate über die chemische Zusammensetzung der untersuchten Arten von Braunbleierzen in folgender Tabelle zusammengestellt.

Braunbleierz von	spec. Gewicht	Chlorblei	Fluorcalcium	$\frac{2}{3}$ phosphors. Kalk.	$\frac{2}{3}$ phosphors. Bleioxyd.	Eisenoxyd	Summa
Grube Sonnenwirbel bei *Freiberg* (Polysphärit. B.)	6,092	10,838	1,094	11,053	77,015	—	100,000
Mies, amorph.	6,444	10,642	0,248	7,457	81,651	Spur	99,998
Mies, krystallisirt.	6,983	9,664	0,219	0,848	89,268	—	99,999
Bleistadt, desſgl.	7,009	9,918	0,137	0,771	89,174	—	100,000
England, desſgl.	—	10,074	0,130	0,682	89,110	—	99,996
Poullaouen, desſgl.	7,048	10,090	—	—	89,910	Spur	100,000
ebend. amorph.	7,050	10,069	—	—	89,931	Spur	100,000

Aus den Untersuchungen, welche Herr *Wöhler* mit vier phosphorsauren und arseniksauren Bleierzen

anstellte, folgerte derselbe, wie ich bereits oben erwähnte, dafs in diesen Mineralien Phosphorsäure und Arseniksäure sich sowohl in unbestimmten Verhältnissen vermischen, als auch völlig ersetzen können, ohne dafs hierdurch weder eine Veränderung in der Krystallgestalt, noch in dem relativen Verhältnisse des Blei's in dem basischen Salze zu dem im Chlorblei eintritt. Aus den Ergebnissen vorliegender Analysen von *sieben* Abänderungen von Braunbleierzen glaube ich nachstehende Schlufsfolgerungen ziehen zu können.

1. Die Braunbleierze sind theils Verbindungen von 1 Atm. *Chlorblei* und *Fluorcalcium* mit 3 Atomen zwei Drittel phosphorsaurem Bleioxyde und zwei Drittel phosphorsaurem Kalke, theils von 1 Atom Chlorblei mit 3 Atomen zwei Drittel phosphorsaurem Bleioxyd, und entsprechen im ersten Falle der Formel

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{Pb}\,\bar{\mathrm{Cl}} \\ \mathrm{Ca}\,\bar{\mathrm{F}}\end{matrix}\right\} + 3 \left.\begin{matrix}\dot{\mathrm{P}}\mathrm{b}^3 \\ \dot{\mathrm{C}}\mathrm{a}^3\end{matrix}\right\} \overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{P}}}$$

im zweiten dagegen

$$\mathrm{Pb}\,\bar{\mathrm{Cl}} + 3\,\dot{\mathrm{P}}\mathrm{b}^3\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{\mathrm{P}}}$$

2. In den mehresten Braunbleierzen wird ein Theil Bleioxyd durch Kalk und ein Theil Chlor durch Fluor vertreten. Hierdurch wird die vom Herrn *G. Rose* in seiner Abhandlung über die Apatite ausgesprochene Vermuthung, dafs es nicht unwahrscheinlich sey, Grünbleierze zu finden, welche Kalkerde enthielten, in der Wirklichkeit bestätigt.

3. Die Braunbleierze sind, wie die Grünbleierze, mit dem Apatit *isomorph*, und machen, wenn man so sagen darf, das Verbindungsglied zwischen beiden Mineralspecien, und zwar eben so wohl durch ihre che-

mische Zusammensetzung, als durch ihr zwischen beiden Species innestehendes eigenthümliches Gewicht.

4. Letzteres ist bei sechs untersuchten Abänderungen bedeutend *geringer* als das der Grünbleierze und steht im *umgekehrten* Verhältnisse mit ihrem Fluor- und Kalkgehalt. Je höher der Gehalt der Braunbleierze an Fluor und Kalk steigt, um so mehr fällt ihr eigenthümliches Gewicht, und umgekehrt.

5. Es scheint, als wenn die Gegenwart von Fluor die des Kalkes bedinge, oder dafs das Entgegengesetzte Statt finde; denn in allen von mir zerlegten Braunbleierzen, in welchen Fluor gefunden wurde, ward auch das Daseyn von Kalk erwiesen und umgekehrt, die, welche Kalk enthielten, enthielten auch Fluor. Diefs bewog mich, das Fluor als mit dem Kalk verbunden anzusehen, dem gemäfs bei der Berechnung der Braunbleierze zu verfahren und nur diejenige Menge Kalk, welche nach der Sättigung des Fluors übrig blieb, als mit Phosphorsäure vereinigt zu betrachten.

6. Sämmtliche zerlegte Braunbleierze enthalten *keine Arseniksäure* und in ihnen ist

7. *Chlor mit Fluor und Bleioxyd mit Kalk isomorph.*

Die Ergebnisse vorstehender Untersuchungen dürften, auch vom chemischen Standpunct aus angesehen, einiges Interesse darbieten, da sie ein neues Beispiel liefern, dafs Kalk und Bleioxyd isomorph sind; denn aufser dem, dafs im Arragonit und Weifsbleierze Kalk mit Blei isomorph ist, woraus Herr *Mitscherlich* diese Thatsache ableitete und welche lange isolirt stand, sind mir nur noch drei andere Beispiele bekannt, die selbige bestätigen: nämlich die Isomorphie des unterschwefelsauren *Blei's und* unterschwefelsauren Kalkes,

dargethan durch Hrn. *Heeren*; die des Grünbleierzes und des Apatits, bewiesen durch Hrn. *G. Rose*; und die des scheelsauren Blei's und scheelsauren Kalkes, von *Levy* beobachtet. Ein viertes Beispiel, daſs Kalk und Blei isomorph ist, dürften vorstehende Untersuchungen liefern.

In einem in mehrfacher Beziehung sehr nahen Zusammenhange mit vorstehenden Untersuchungen der Braunbleierze, steht nachfolgende, welche ich nach Beendigung ersterer anzustellen Gelegenheit hatte.

Chemische Untersuchung des Hedyphans.

Mit dem Namen *Hedyphan* hat Herr Professor *Breithaupt* ein Mineral belegt, das zu Longbanshyttan in Schweden mit körnigem braunen Granate vorkommt. Die mineralogische Beschreibung desselben theilte er in dem 11. Hfte. des Jahrbuches für 1830 (III. 310) mit. Es gehört nach ihm zur Ordnung der Spathe, nach dem Systeme von *Mohs* zu der der Baryte. Es erscheint von graulich weiſser Farbe, demantartigem, selten dem Fettigen genäherten Glanze, ist durchscheinend und bisher nur in derben und trümmerartigen Massen vorgekommen. Die derben Stücke verrathen viele, jedoch wenig deutliche Spaltungsrichtungen. Es besitzt unvollkommen muschelichen Bruch, und ein spec. Gewicht von 5,404 bis 5,496. Seine Härte ist $4\frac{1}{2}$ bis 5 oder steht zwischen der des Kalk- und Fluſsspathes. Nach Hrn. Prof. *Breithaupt* besteht es aus arseniksaurem Bleioxyde, wahrscheinlich mit einigem Erdengehalt.

A. Vorläufige Untersuchung.

Für sich allein erhitzt, schmilzt das Mineral zu einem weiſsen Email, färbt die Flamme grünlich blau, ohne einen Geruch auszugeben. Die Perle zeigt im

Innern keine Facetten. Wird ein Splitter desselben in eine geschmolzene Kugel von Phosphorsalz gesteckt und diese darauf erhitzt, so ist ein Aufbrausen und deutlicher Geruch nach Salzsäure wahrzunehmen. Auf Kohle schmilzt es; es reduciren sich viele Bleikügelchen unter Verbreitung eines starken Arsenikgeruches und vieler Bleidämpfe, allein es bleibt eine weiſse Schlacke zurück, welche durch die innere Flamme nicht weiter reducirt wird, sondern zu einer nach dem Erkalten krystallisirenden Perle schmilzt. Durch Erwärmen des gepulverten Hedyphans mit Schwefelsäure in einem Platintiegel, der mit einer Glasplatte bedeckt war, konnte keine Fluſssäure aufgefunden werden. In Salpetersäure löst sich das Mineral mit Leichtigkeit ohne Gasentwickelung auf. Die farblose Auflösung wurde stark durch salpetersaures Silber gefällt. Dieses bildete einen ziegelrothen Niederschlag, welcher sich groſsentheils in Salpetersäure auflöste. Der unaufgelöst gebliebene Theil färbte sich am Lichte violett, löste sich in Aetzammoniak auf und verhielt sich demnach wie Chlorsilber. Durch periodische Fällung mittelst Schwefelwasserstoffgases wurde aus der Auflösung zuerst das Blei, dann der Arsenik vollständig niedergeschlagen. Als auch nach längerem wiederholten Hindurchleiten dieses Gases kein Präcipitat mehr erfolgte, versetzte ich die Flüssigkeit, nach zuvorigem Erwärmen, mit salpetersaurem Silber. Dieses bildete einen eigelben Niederschlag, welcher sich vollständig in Salpetersäure und Aetzammoniak auflöste. Salpetersaures Bleioxyd bewirkte ein weiſses Präcipitat, das vor dem Löthrohr, ohne eine Spur von Arsenikgeruch zu verbreiten, zu einem polyëdrischen Korne schmolz.

Einen Theil der durch Schwefelwasserstoffgas von Blei und Arsenik befreiten Auflösung versetzte ich mit Schwefelsäure. Es entstand sogleich ein weifser voluminöser Niederschlag von schwefelsaurem Kalk. Oxalsaures Kali lieferte ebenfalls ein weifses Präcipitat, auch nach sehr starkem Verdünnen der Flüssigkeit. Durch Aetzammoniak entstand ein Niederschlag, welcher sich bei der weiteren Untersuchung als basisch phosphorsaurer Kalk erwiefs.

B. Quantitative Untersuchung.

3 Grm. fein gepulverten Hedyphans wurden in der Kälte in Salpetersäure aufgelöst, die Auflösung, nachdem sie vorsichtig mit Wasser verdünnt worden war, mit salpetersaurem Silber gefällt, und der erhaltene Niederschlag mit heifsem Wasser stark ausgesüfst, scharf getrocknet und gewogen. Dieser Versuch wurde noch mit einer gleichen Menge des Minerals wiederholt. Nach dem Mittel beider, fast ganz mit einander übereinkommender Bestimmungen betrug der Niederschlag von Chlorsilber 0g,3231, welche 0g,06087 = 2,029 pC. Salzsäure im Mineral anzeigen.

b. Die Flüssigkeit von *a*, aus welcher man das im Ueberschufs zugesetzte wenige Silber durch einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure entfernt und den Niederschlag sorgfältig mit Wasser ausgesüfst hatte, um aus demselben den möglichen geringen Gehalt von Chlorblei auszuziehen, wurde so lange einem Strome Schwefelwasserstoffgases ausgesetzt, als noch ein schwarzer Niederschlag entstand.*) Dieser wurde nach

*) Bei den Fällungen des Blei's mittelst eines Stromes von Schwefelwasserstoffgas, bereitet aus künstlichem Schwefeleisen und Salzsäure, erhielt ich, nicht nur bei dem Hedyphan,

dem Filtriren mit rauchender Salpetersäure behandelt. Ich erhielt hierdurch 2g,0798 schwefelsaures Bleioxyd, welche 1g,5885 = 52,95 pC. Bleioxyd entsprechen.

c. Durch die Flüssigkeit von *b* leitete ich einen Strom Schwefelwasserstoffgases, bis kein Schwefelarsenik mehr niederfiel und dieselbe noch nach mehreren Stunden nach der Operation den Geruch dieses Gases zeigte. Sie wurde sodann erwärmt,*) um allen über-

---

sondern auch bei dem Polysphärit, Niederschläge von *carminrother* Farbe, welche zwar durch längeres Hindurchleiten des Gases nach und nach schwarz wurden, allein schnell filtrirt ihre schöne Farbe behielten. — Eine geringe Menge eines derartigen Niederschlags habe ich während 6 Wochen dem Lichte und der Luft ausgesetzt, ohne dafs seine Farbe eine merkliche Veränderung erlitten hätte. Es ist zwar eine bekannte Erscheinung, dafs wenn man Blei aus seinen Auflösungen durch Schwefelwasserstoffgas fällt, die Niederschläge zuweilen im Anfange braunroth erscheinen, auch Niederschläge mit Hepar diese Farbe zeigen; allein diese Farben sind von den beobachteten sehr verschieden und nicht beständig. Ueber die Umstände, unter welchen sich vorzugsweise jene cochenillrothen Niederschläge bildeten, kann ich nur bemerken, dafs es mir scheint, als wenn diefs insbesondere bei Gegenwart freier Chlorwasserstoffsäure in der Auflösung des Blei's Statt finde. Diese Niederschläge bestanden nur aus Blei und Schwefel, allein aller Wahrscheinlichkeit nach aus einer höheren Schwefelungsstufe des Blei's, als die des Bleiglanzes ist. Dafs sie kein Arsenik enthielten, und nicht aus basischem arsenikschwefeligen Schwefelblei bestanden, welches eine ähnliche Farbe besitzt, davon überzeugte ich mich durch Versuche hinreichend. Auch erhielt ich jene Niederschläge bei der Analyse des Polysphärits, welcher keine Spur Arsenik enthält. — Ich werde suchen die Umstände, welche die Bildung jener Niederschläge veranlassen, so wie ihre Zusammensetzung nächstens zu ermitteln

*) Als ich die Flüssigkeiten, aus welchen der Arsenik durch Schwefelwasserstoffgas gefällt worden war, erwärmte, bemerkte ich sehr häufig die Entwickelung eines höchst

flüssigen Schwefelwasserstoff zu entfernen, und filtrirt. Das erhaltene Schwefelarsenik wurde getrocknet, gewogen und sodann mit rauchender Salpetersäure oxydirt. Aus der Auflösung desselben fällte ich die Schwefelsäure durch Chlorbaryum. Der im schwefelsauren Baryt erhaltene Schwefel, von dem Gewichte des Schwefelarseniks abgezogen, giebt 0,4464 metallischen Arsenik, welcher 0g,2370 Sauerstoff aufnimmt und 0g,6834 = 22,78 pC. Arseniksäure bildet.

d. Das vom Schwefelarsenik abfiltrirte Fluidum wurde mit absolutem Alkohol, sodann mit Schwefelsäure versetzt, der erhaltene schwefelsaure Kalk abfiltrirt, getrocknet und geglüht. Sein Gewicht betrug 1g,0267. Dieses zeigt 0g,42102 = 14,034 pC. Kalk im Mineral an.

Da die Bestandtheile des Hedyphans aufser Phosphorsäure sämmtlich mit möglichster Genauigkeit bestimmt worden waren, so ergab sich die Menge letzterer aus dem Gewichtsverluste bei der Analyse.

3 Grm. Hedyphan's haben demnach gegeben:

1g,58850 Bleioxyd
0,06087 Salzsäure
0,42102 Kalkerde
0,68340 Arseniksäure
0,24621 Phosphorsäure u. Verlust
―――――
3g,0000.

―――――

intensiven knoblauch- oder fast selenartigen Geruchs. Diefs bewog mich, dieses, so wie die vorstehenden Bleierze noch auf einen Gehalt von Selen, wiewohl ohne Erfolg, zu untersuchen. Der aus jenen Flüssigkeiten sich entwickelnde Geruch hatte keine Aehnlichkeit mit dem, welchen unreines Wasserstoffgas zeigt. — Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs dieser Geruch einer gasförmigen Verbindung angehöre, welche dadurch erzeugt wird, dafs das entweichende Schwefel-Wasserstoffgas oder Wasserstoffgas Arsenik auflöst.

oder 100 Theile desselben sind zusammengesetzt aus:

52,950 Bleioxyd
2,029 Salzsäure
14,034 Kalkerde
22,780 Arseniksäure
8,207 Phosphorsäure u. Verlust
100,000

oder aus:

10,289 Chlorblei
60,100 basisch arseniksaurem Bleioxyde
12,980 basisch arseniksaurem Kalk
15,510 basisch phosphorsaurer Kalkerde
1,121 Verlust
100,000.

Diese Zusammensetzung stimmt mit der Formel:

$$\text{Cl Pb} + 3\left\{\begin{matrix}\dot{Pb}^3 & \dddot{As} \\ \dot{Ca}^3 & \dddot{P}\end{matrix}\right.$$

sehr nahe überein.

Die Ergebnisse vorstehender chemischen Untersuchung stehen in vollem Einklange mit den Schlufsfolgerungen, welche ich aus dem Resultate der Analysen der Braunbleierze zog. Der Hedyphan zeigt in seiner Zusammensetzung eine den Gesetzen der chemischen Proportionen entsprechende Verbindung von Salzen, welche im Mineralreiche *noch nicht* beobachtet worden ist, deren Vorkommen jedoch, seitdem die isomorphen Substitutionen ihrer Bestandtheile vielfach aufgefunden worden waren, vermuthet werden konnte. Der Hedyphan ist mit den Apatiten, Grün- und Braunbleierzen isomorph, und es scheint ein Uebergang aus einer Mineralspecies in die andere Statt zu finden, wo es schwer seyn dürfte, die Grenze jeder Species zu bestimmen, wenn anders man nicht nach Willkür verfahren, oder den Begriff der Species ausdehnen und mehrere *der untersuchten* Mineralien, welche in inni-

ger gegenseitiger Beziehung zu einander stehen, wegen geringer Abnormität zu Specien erheben wollte. — Allein auch in diesem Falle werden sich demjenigen, welcher diefs versucht, Schwierigkeiten in den Weg stellen, um die Bestimmungen der Species mit Consequenz durchzuführen. Die Grünbleierze unterscheiden sich wesentlich durch ihr specifisches Gewicht und ihre Mischung von den Braunbleierzen, allein unter diesen findet wiederum eine nicht geringfügige Differenz in äufseren Charakteren und Zusammensetzung Statt. Dieses geht aus der eben mitgetheilten Tabelle über ihre specifischen Gewichte und ihre Mischung hervor, besonders zeigt sich diefs bei dem Polysphärit und den Braunbleierzen von Poullaouen. Wiederum sind jedoch von dem Ersteren bis zu dem Letzteren Uebergänge bemerklich. Eine Trennung der verschiedenen arseniksauren und phosphorsauren Bleierze mit ihren Abänderungen in verschiedene Specien dürfte daher nicht ohne Schwierigkeiten auszuführen seyn, da die Differenz der charakteristischen Unterscheidungsmerkmale bei den Uebergängen sehr klein wird, und würde man demgemäfs bei anderen Mineralspecien verfahren, und geringe Differenzen in den Winkeln, der Härte, dem Gewicht, auch wohl der chemischen Zusammensetzung, schon als hinreichende Gründe zur Trennung von Specien und Bildung neuer ansehen — so dürfte die Zahl dieser bei fortgesetzten mineralogischen Untersuchungen aufserordentlich vermehrt werden. — Als ein wichtiges Resultat der Entdeckung der isomorphen Verhältnisse krystallisirter Körper ist daher wohl anzusehen, dafs hierdurch die gegenseitige innige Beziehung, in welcher manche neuerdings von einander

getrennte Mineralspecien zu einander stehen, nachgewiesen und eine grofse Anzahl derselben wieder in Gruppen oder Familien vereint wird. — Da, wo mit Bestimmtheit nachgewiesene *constante* Differenzen in den naturhistorischen Eigenschaften die Ausscheidung einzelner Abänderungen aus dem Umfange der Species, zu der sie bisher gerechnet wurden und ihre Erhebung zu selbstständigen Specien veranlassen, wird die Lehre der isomorphen Substitutionen diesen Bestimmungen nicht entgegen seyn, sondern sie vielmehr bestätigen; denn die bisherigen Erfahrungen zeigen — wenn anders der *Dimorphismus* gleicher Mischungen sie nicht beinträchtigen sollte — dafs die naturhistorische Aehnlichkeit mit der Uebereinstimmung in der chemischen Mischung und der Gleichheit der integrirenden Molecüle in geradem Verhältnisse steht.

Zusatz.

Ueber die Wirkung eines Gemisches von salpetersaurem und salzsaurem Ammoniak auf Glas.

Da im vorstehenden Aufsatze von Auffindung der Flufssäure in Mineralien die Rede war, so wird nachfolgende aus dem *Journ. of the Royal Institution of Great Britain* No. II. (Febr. 1831) S. 385 und ursprünglich aus *Silliman's Journ.* XVIII. S. 373 entlehnte Notiz hier eine passende Stelle finden, um der Prüfung der Chemiker und Mineralogen empfohlen zu werden. Indefs versteht sich von selbst, dafs durch diese Aneinanderreihung auch nicht der geringste Schein von Zweifel auf die interessanten Resultate vorstehender werthvollen Untersuchungen geworfen werden soll.

„Werden gleiche Theile dieser beiden Salze,“

heiſst es a. a. O., „mit einander gemischst und zwischen zwei Uhrgläsern geschmolzen, so wird das untere Glas beinahe bis zur Hälfte seiner Dicke angefressen, und diese Wirkung erstreckt sich selbst bis auf das Deckelglas. Die Hitze einer Weingeistlampe reicht vollkommen aus zu diesem Zwecke. Es wird hier, ohne Mitwirkung von Wasser und sogar ohne vollkommene Schmelzung, das Alkali gänzlich entfernt, und die Kieselerde bleibt zurück in Form einer schneeweiſsen undurchsichtigen Substanz von so milder Beschaffenheit, daſs sie sich mit einer Nadel- oder Messerspitze leicht durchstechen läſst. Grünes Glas wird nicht so leicht angegriffen, in Folge seiner gröſsern Härte und des fehlenden Bleigehalts. Auch das zwischen Uhrgläsern geschmolzene salpetersaure Salz bringt allein schon eine schwache Corrosion hervor; wenn aber salpeter-salzsaures Salz angewandt wird, ist die Wirkung so merklich, daſs man, bei Untersuchung eines unbekannten Minerals, ohne Kenntniſs dieser Eigenschaft, würde verleitet werden, dieses Ergebniſs einem vorhandenen Fluſssäuregehalte zuzuschreiben. In der That, wenn wir erwägen, daſs die Wirkung vom Freiwerden salpetersaurer Salzsäure, oder vielleicht selbst von höchst concentrirter Salpetersäure allein, abzuhangen scheint, so wird es gar nicht unwahrscheinlich, daſs ähnliche Fälle öfter vorgekommen seyn mögen bei der gewöhnlichen Analysirweise; und diese Meinung wird überdieſs noch durch die Thatsache unterstützt, daſs einige Mineralien, z. B. der Chondrodit, dem einen Forscher Fluſssäure geliefert zu haben scheinen und einem andern nicht."

D. H.

Zur organischen Chemie.

1. *Ueber die Darstellung des Coffeïn's, über dessen charakteristische Eigenschaften und dessen Mischung, über zwei Säuren im Kaffee, so wie über das sogenannte Kaffee-Grün,*

von

C. H. Pfaff in Kiel.

(Fortsetzung von S. 487 — 503 im vorigen Bande.)

II. *Neue Kaffeesäure.*

Darstellung, Eigenschaften und Analyse derselben.

Der aus der Abkochung des rohen Kaffees durch essigsaures Blei (Bleizucker) erhaltene Niederschlag, welcher eine blafsgelbe Farbe hatte, wurde mit destillirtem Wasser ausgelaugt, hierauf in eine angemessene Menge desselben vertheilt, und durch einen Strom von Schwefelwasserstoff zersetzt. Die von dem Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit war ganz klar und gelb gefärbt. Sie wurde bis zur Syrupsconsistenz abgeraucht. Mit der gleichen Menge Alkohol versetzt, bildete sich nunmehr ein ziemlich reichlicher, lockerer, pulveriger Niederschlag, der mit Alkohol ausgewaschen und getrocknet, ein feines weifses Pulver darstellte. Dieses Pulver enthielt, wie die weiteren Versuche zeigen werden, eine ganz eigenthümliche *aromatische Säure*, welche um so mehr den Namen der Kaffeesäure verdient, da sie beim Verflüchtigen den so ganz eigenthümlichen

angenehmen aromatischen Geruch des gebrannten Kaffee's verbreitet. In dem Zustande, in welchem sie erhalten wurde, ist sie jedoch nicht die reine Säure selbst, sondern mit Kalk, Talkerde und sogar mit etwas Thonerde und einer kleinen Spur von Eisenoxyd zu einem sauren Salze verbunden.

Sechzig Gran dieses weifsen Pulvers mit Wasser ausgekocht hinterliefsen einen grünlichen Rückstand von 12 Gran, welcher aus überbasischem (?) kaffeesauren Kalk, Talkerde, Thonerde und Eisenoxyd bestand.

Die Auflösung zeigte gänzlich abweichende Reactionen von der *zweiten Säure des Kaffees*, der ich den Namen der *Gerbestoff-Kaffeesäure*, oder der *grünfärbenden Kaffeesäure* beilege, welche bei Niederschlagung des weifsen Pulvers durch Alkohol aufgelöst geblieben war, und von welcher weiter unten näher die Rede seyn wird.

1. Die erhaltene Auflösung, die nur sehr schwach bräunlich gefärbt war, röthete stark das Lackmuspapier.

2. Die bekannten Reagentien auf Kalk und Talkerde zeigten nur geringe Spuren des erstern, und etwas stärkere Spuren von Talkerde.

3. Ammoniakflüssigkeit färbte die Auflösung stark braun, ohne sie zu trüben.

4. Kohlensaures Kali und Natron neutralisirten die saure Flüssigkeit unter sehr geringer Trübung, und färbten sie etwas braun, ohne auch in längerer Zeit den geringsten Strich ins Grüne zu bewirken. Die salzige Flüssigkeit wurde abgeraucht, und stellte eine braune hornartige Masse dar, in welcher sich jedoch keine *Spur von Krystallisation* zeigte.

5. Barytwasser gab einen reichlichen *gelben* Niederschlag, der sich in Salpetersäure leicht auflöste.

6. Kalkwasser bewirkte eine gelbliche Färbung, die sich wieder verlor.

7. Salzsaures Eisenoxyd bewirkte keine Veränderung, *namentlich keine* Grünfärbung.

8. Salzsaures Goldoxyd brachte eine grünliche Färbung hervor.

9. Salpetersaures Quecksilberoxyd und Oxydul bewirkten nur eine sehr geringe Trübung.

10. Kupferoxyd-Ammoniak, tropfenweise zugesetzt, bewirkte durchaus keine Spur von jener *grünen* Färbung, welche so charakteristisch für die Apfelsäure ist.

11. Essigsaures Blei und Bleiessig trübten die Flüssigkeit nur wenig.

12. Eiweiſs wurde in Flocken niedergeschlagen, ohne daſs jedoch auch nach längerer Zeit die geringste Färbung ins Grüne eintrat.

Zehn Gran des weiſsen Pulvers wurden auf einer Platinschale über der Weingeistlampe erst gelinde erhitzt. Sie verloren 2,3 Gran Wasser. Bei verstärkter Hitze verbreitete sich ein Rauch, der *einen sehr starken und angenehmen Geruch* nach gebranntem Kaffee besaſs; dann verglimmte das Pulver mit Glühen, fast wie brennender Zunder, und es blieb ein Rückstand, ganz übereinstimmend mit demjenigen, der beim Kochen des Pulvers mit Wasser erhalten worden war.

Alle bisher angeführten Eigenschaften geben das Daseyn einer *ganz eigenthümlichen Säure* zu erkennen. Der gänzliche Mangel einer Reaction mit dem salzsauren Eisenoxyd beweist *die völlige* Abwesenheit der Gerbe-

stoff-Kaffeesäure, von der auch die kleinste Spur durch die grüne Färbung einer bis zur Wasserklarheit verdünnten Auflösung der Eisensalze sich zu erkennen giebt. Auch von der *Apfelsäure* unterscheidet sich diese Säure durch die meisten der angeführten Reactionen, insbesondere durch das abweichende Verhalten gegen das Kupferoxyd-Ammoniak, das durch die grüne Farbe, welche es annimmt, ein sehr bestimmtes und empfindliches Reagens für die Apfelsäure ist, so wie durch das ganz abweichende und sehr merkwürdige Verhalten in der Hitze.

Um diese aromatische Kaffeesäure in reinem Zustande darzustellen, wurden 20 Gr. des weiſsen Pulvers mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, und die auf diese Weise von den Basen abgetrennte Kaffeesäure durch Alkohol ausgezogen, wobei die gebildeten schwefelsauren Salze unaufgelöst blieben. Nach der Verdunstung des Alkohols blieb die Kaffeesäure in trockenen, durchscheinenden, schwach bräunlich gefärbten Blättchen zurück, welche vor dem Löthrohre mit dem stärksten Geruche des gebrannten Kaffee's sich vollkommen verflüchtigten, ohne dabei sich aufzublähen, oder einen kohligen Rückstand zu hinterlassen.

Es wurde diese neue Säure in dem Zustand, in welchem sie sich in dem weiſsen Pulver befand, nachdem dasselbe unter der Luftpumpe über Schwefelsäure vollkommen ausgetrocknet worden war, einer sorgfältigen Analyse unterworfen. Ein Mittel aus drei Versuchen zeigte in *hundert* Theilen:

64	Sauerstoff
29,1	Kohlenstoff
6,9	Wasserstoff
100	

Man ersieht hieraus, dafs diese Kaffeesäure in ihrer Mischung der Apfelsäure am nächsten kommt, und wenn man die Resultate der Analyse von *Fromherz**), welcher darin fand:

65,947 Sauerstoff
29,29 Kohlenstoff
4,756 Wasserstoff

*) Jahrb. d. Ch. u. Ph. Bd. XVII. S. 1. — Ich enthalte mich über den Streit, welcher sich in dieser Hinsicht zwischen zwei so ausgezeichneten Chemikern, wie die Herren *Liebig* und *Fromherz*, entsponnen hat, abzuurtheilen. *Pf.*

Herr Prof. *Fromherz* hatte nämlich die Apfelsäure, mit der Atomenlehre unvereinbar, stöchiometrisch zusammengesetzt gefunden aus

$3\frac{1}{2}$ At. Kohlenstoff
6 — Sauerstoff
$3\frac{1}{2}$ — Wasserstoff

und den stöchiometrischen Werth derselben, übereinstimmend mit *Braconnot*, = 72,72 (Jahrb. XVII. 1 ff.). Herr Prof. *Liebig* fand das Atomgewicht dieser Säure dagegen = 57 und die Zusammensetzung aus

	berechnet		gefunden I.	gefunden II.
Kohlenstoff	4 At. = 24	42,105	40,919	41,238
Wasserstoff	1 „ = 1	1,754	2,883	2,883
Sauerstoff	4 „ = 32	56,141	56,198	55,879
		100,000	100,000	100,000

(*Poggendorff's* Ann. XVIII. 367, wobei zu vergleichen Jahrb. XXX. 392).

Für die vom Herrn Verfasser ermittelte Zusammensetzung der Kaffeesäure läfst sich keine Formel entwickeln, weil, aus Mangel an Material, weder Mischungsgewicht, noch Sättigungscapacität derselben bestimmt werden konnten. Zwar scheinen, davon abgesehen, den Resultaten der Analyse nach, die Aequivalente des Kohlenstoffs, Sauerstoffs und Wasserstoffs sich zu verhalten wie 8 : 13 : 23, was indessen nicht sehr wahrscheinlich ist und dem sehr einfachen Verhältnifs 8 : 12 : 24 sehr nahe steht. Andere Betrachtungen, welche sich hieran anschliefsen liefsen, versparen wir billig bis die Zusammensetzung dieser Säure vollständig aufgeklärt seyn wird. *D. H.*

schmack mit einem sehr bestimmten süfsen Nachgeschmack.

2. Die Gerbestoff - Kaffeesäure ist im Wasser in allen Verhältnissen, aber auch im absoluten Alkohol, doch in geringerem Mafse, löslich. Die Gallussäure ist im absoluten Alkohol viel löslicher als im Wasser.

3. Eine auch bis beinahe zur Wasserklarheit verdünnte Auflösung des essigsauren, salzsauren, schwefelsauren, salpetersauren Eisenoxydes wird durch die Gerbestoff-Kaffeesäure schön smaragdgrün gefärbt; und wird eine etwas weniger verdünnte Auflösung genommen, so entsteht ein dunkelgrüner Niederschlag, der in Essigsäure auflöslich ist, wobei sich die Flüssigkeit roth färbt. Diese Grünfärbung der oxydirten Eisen-Auflösungen ist so auffallend und charakteristisch, dafs selbst $\frac{1}{40000}$ Eisenoxyd in einer Auflösung noch sehr bestimmt angezeigt wird. Die Gallussäure giebt bekanntlich eine violettblaue Färbung, die schnell ins Olivengrüne übergeht.

4. Eine Auflösung des schwefelsauren Eisenoxyduls giebt Anfangs mit der Gerbestoff-Kaffesäure keine Veränderung; nach einiger Zeit wird die Flüssigkeit grün, und es setzt sich ein weifses Pulver ab. Mit der Gallussäure nimmt aber diese Auflösung unter Einwirkung der Luft nach einiger Zeit eine violette Farbe an.

5. Eine Auflösung von Kupferoxyd-Ammoniak wird durch die Gerbestoff-Kaffeesäure aufs schönste pistaciengrün gefärbt, und in kurzer Zeit setzt sich ein schmutzig grüner Niederschlag ab. Die Gallussäure färbt die Kupferoxyd-Ammoniak-Auflösung olivengrün.

6. Chlor-Gold-Auflösung, bis zur Wasserklarheit verdünnt, erhält von der Gerbestoff-Kaffeesäure eine

im durchscheinenden Lichte grünliche, im reflectirten Lichte braune Färbung. Nach einiger Zeit setzt sich ein brauner Niederschlag von reducirtem Gold ab. Mit der Gallussäure ist die Reaction ähnlich.

7. Mit oxydulirter und oxydirter salpetersaurer Quecksilber-Auflösung entsteht ein grauer Niederschlag, der fleischfarbig wird. Die Gallussäure giebt einen mehr gelblichen Niederschlag.

8. Die Auflösung von ätzendem Sublimat wird nicht dadurch verändert, eben so wenig durch die Gallussäure.

9. Auch die Auflösung des Brechweinsteins wird nicht dadurch verändert — die Gallussäure bringt wenigstens nach einiger Zeit Trübung hervor.

10. Von den Lösungen des Kali's, Natrons und Ammoniaks werden die sehr verdünnten Auflösungen beider rothbraun gefärbt.

11. Kalkwasser färbt die Lösung der Gerbestoff-Kaffeesäure *pommeranzengelb* und bringt einen reichlichen Niederschlag von derselben Farbe hervor. Mit der Gallussäure giebt Kalkwasser einen *weinrothen* Niederschlag.

12. Barytwasser giebt einen reichlichen *schwefelgelben* Niederschlag, Gallussäure einen erst dunkelblauen, der bald heller blau wird.

13. Kohlensaures Kali und Natron geben mit der Gerbestoff-Kaffeesäure grünliche, nachher ins Braune übergehende Färbungen, mit der Gallussäure eine erst röthlich braune Färbung, die aber allmälig unter dem Zutritte der Luft ins gesättigt Grüne übergeht.

14. Eiweifs wird durch die Gerbestoff-Kaffeesäure in Flocken niedergeschlagen und die Flüssigkeit nach

einiger Zeit *grasgrün* gefärbt. Wird etwas Essigsäure zugesetzt, so findet keine solche Färbung Statt. Auf analoge Weise verhält sich die Gallussäure.

15. *Hausenblasen-Auflösung* wird so wenig durch die Gerbestoff-Kaffeesäure als durch die Gallussäure niedergeschlagen.

Es wurde versucht, dieses bisher als eine reine Säure betrachtete saure Extract weiter aufzuschliefsen, und zu diesem Behufe mit *Schwefel-Aether* behandelt. Dieser löste den gröfsern Theil des sauren Extracts auf. Nach dem Abdestilliren desselben blieb aber eine ganz gleiche extractartige dunkelbraune Masse zurück, die eben so wenig zur Krystallisation gebracht, noch zur hornartigen Masse eingetrocknet werden konnte, die auch alle oben angeführte Eigenschaften und Reactionen zeigte, und nur darin abwich, dafs die Flüssigkeit, aus welcher sie das Eiweifs niedergeschlagen hatte, keine grüne Färbung annahm.

Die neutralen Verbindungen der Alkalien mit der *Gerbestoff-Kaffeesäure* konnten auf keine Weise zur Krystallisation gebracht werden, sondern trockneten zu hornartigen Massen aus, die nicht im Alkohol löslich waren. Nach einem annähernden Versuche scheint sich die Sättigungs-Capacität der Gerbestoff-Kaffeesäure zu derjenigen der Gallussäure wie 2 : 3 zu verhalten.

In der Hitze wurde die Gerbestoff-Kaffeesäure zersetzt, verbreitete einen eigenthümlichen empyreumatischen Geruch, und hinterliefs eine trockene Kohle. Durch Behandlung mit Salpetersäure wurde *Kleesäure* in schönen Krystallen aus derselben erhalten.

Auch der Niederschlag, den noch der *Bleiessig in dem Kaffeeauszuge* hervorgebracht hatte, nachdem

die Bleizucker-Auflösung keine auffallende Trübung mehr bewirkte (siehe Bd. I. S. 431), wurde auf ganz gleiche Weise durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und die von dem Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit auf ähnliche Weise behandelt. Es wurden indeſs keine wesentlich verschiedenen Producte, sondern noch ein kleiner Antheil der aromatischen Kaffeesäure, und 2 Unzen eines sauer zusammenziehenden braunen Extracts erhalten, das sich im Wesentlichen wie die Gerbestoff-Kaffeesäure verhielt.

In der Asche des eingeäscherten Rückstandes der ausgezogenen Kaffeebohnen fand sich kein Kupfer, aber Eisen (vgl. *Sarzeau* Bd. XXX. S. 361).

Vergleichen wir nun die, durch die vorangegangene Arbeit gewonnenen, Resultate mit unseren bisherigen Kenntnissen über die Zusammensetzung der Kaffeebohnen, so ergiebt sich, meines Erachtens, daſs schon früher vorhandene Data dadurch theils näher bestimmt, theils berichtigt, und auſserdem noch einige neue Thatsachen gewonnen worden sind.

Zu den letzteren gehört: 1) die Nachweisung eines *bedeutenden Gehalts an Kalk und Talkerde*, die ohne Zweifel in Verbindung mit den Säuren des Kaffee's in demselben enthalten sind; 2) die Nachweisung einer ganz eigenthümlichen, nämlich der von mir sogenannten *aromatischen Kaffeesäure*, die in den Kaffeebohnen, mit Kalk und Talkerde verbunden, existirt, welche Verbindung die merkwürdige Eigenschaft besitzt, in stärkerer Hitze wie brennender Zunder zu verglimmen, und dabei einen angenehmen aromatischen Geruch, wie gebrannter Kaffee, zu verbreiten.

Zu den ersteren gehört: eine genauere Bestimmung der Eigenschaften des Coffeïns und des aus dem Kaffee darzustellenden wässerigen Extracts. Ich wage dasselbe nicht mit Bestimmtheit als eine *eigenthümliche Säure* in die Reihe der Pflanzensäuren einzuführen, weil es möglicher Weise auch ein inniges Gemisch von bereits bekannten Substanzen, nämlich von Gerbestoff, Apfelsäure und Gallussäure seyn könnte, die ihre Eigenschaften wechselseitig so modificirten, dafs keine derselben in ihrer Reinheit zu erkennen ist. Bemerken mufs ich hier noch schliefslich, dafs ich eben jetzt in dem sogenannten Paraguay-Thee eine ganz mit jener Gerbestoff-Kaffeesäure übereinstimmende, saure, zusammenziehende Substanz gefunden habe, welche in einer ganz gleichen Weise die oxydirten Eisen-Auflösungen grün färbt, mit dem Eiweifs einen sehr schnell grün werdenden reichlichen flockigen Niederschlag giebt u. s. w., aber auch die Leim-Auflösung fällt, wodurch sie sich von der Gerbestoff-Kaffeesäure unterscheidet.

Auch die arabischen Kaffeebohnen wurden in gleicher Weise wie die Kaffeebohnen von Portorico zerlegt, sie gaben ganz gleiche Resultate, aber *eine gröfsere Menge* von Coffeïn.

Nachtrag.

Ueber das einfachste Verfahren zur Zerlegung durch Kupferoxyd.

Nachdem ich obige Versuche über das Coffeïn und die Kaffeesäure angestellt, unterwarf ich das bei Zerlegung derselben befolgte Verfahren und die dabei zum Grunde gelegte Berechnung einigen prüfenden *Versuchen*, welche eine neue Bestätigung für die Ge-

nauigkeit und leichte Anwendbarkeit dieser Methode lieferten.

In diesen neuen Versuchen substituirte ich der Zinnfolie Kupferfolie, die sich noch viel besser dazu eignet. Zinnfolie schmilzt zusammen, und kann sich an solchen Stellen auch oxydiren, und das Oxyd mit der Glasröhre etwas zusammenschmelzen, so daſs diese an Gewicht etwas zunimmt, wodurch begreiflich die ganze Berechnung unsicher wird. Dagegen kann man, auch wenn die Glasröhre durch die Weingeistflamme bis zum *Glühen* erhitzt worden ist, diese mit ihrem ganzen Glanze und unverändert aus der Kupferfolie herausziehen, die auch nicht in einem einzigen Puncte mit derselben zusammenbackt.

Da die Genauigkeit des von mir befolgten Verfahrens wesentlich davon abhängt, daſs alle in der Entbindungsröhre und der Zersetzungsröhre enthaltene atmosphärische Luft ausgetrieben werde, so stellte ich in dieser Hinsicht folgende Versuche an:

1. Die Zersetzungsröhre wurde wie gewöhnlich mit geglühetem Kupferoxyd und Kupferfeile gefüllt, in das hintere zugeschmolzene Ende derselben aber *ein* Grm. doppeltkohlensaures Kali gebracht, und übrigens die lange Entbindungsröhre wie in den obigen Versuchen angewandt. Die Röhre wurde mit aller Vorsicht von vorne nach hinten allmälig stärker erhitzt, und am Ende auch der hintere Theil derselben starker Hitze unterworfen. Anfangs ging Luft, blos in Folge der Ausdehnung durch die Hitze, über; als aber auch der hintere Theil stärker erhitzt wurde, erfolgte eine sehr rasche und reichliche Gasentbindung. Das Gas wurde nach der Reihe in drei genau

eingetheilten Röhren aufgefangen, wovon die erste 30 Kubik-Centimeter enthielt. Nach der von mir angestellten Berechnung mufsten 16 Kub.-Centim. atmosphärische Luft übergehen, wenn in den Röhren nichts davon zurückbleiben sollte. Wirklich wurden auch von dem Inhalte der ersten Röhre so viel kohlensaures Gas durch Aetzkali absorbirt, dafs der Rückstand mit gehöriger Rücksicht auf Druck und Temperatur gerade jene 16 Kubik-Centimeter betrug. In den zwei anderen Röhren wurde dagegen der ganze Gasinhalt durch Aetzkali verschluckt, zum Beweise, dafs in diesen kein Antheil atmosphärischer Luft weiter mehr übergegangen war.

2. Derselbe Versuch wurde nunmehr so abgeändert, dafs in das hintere Ende der Entbindungsröhre statt *eines* Grm. doppeltkohlensauren Kali's nur *ein halbes* Grm. gebracht, und übrigens wie im vorigen Versuche verfahren wurde. Auch in diesem Falle wurde alle atmosphärische Luft aus der Entbindungsröhre und der, die Verbindung mit den Glascylindern, welche zum Auffangen des Gases dienten, vermittelnden, Glasröhre ausgetrieben; denn in dem Glascylinder, in welchem die zuerst übergegangenen 30 Kub.-Cent. Gas aufgefangen worden waren, fand sich abermals, nach Verschluckung des kohlensauren Gases, ein Rückstand von 16 Kub.-Centim., und das Gas in den übrigen Glascylindern wurde vom Aetzkali gänzlich verschluckt.

Da man nun annehmen kann, dafs bei allen Analysen organischer Substanzen eben so viel Gas entwickelt wird, wie aus einem halben Grm. doppeltkohlensauren Kali's, so kann man auch ohne Fehler annehmen, dafs beim Gebrauch eines Apparates, wie derjeni-

ge, dessen ich mich bei solchen Analysen bediene, und der nach Abzug des Raumes, den das Kupferoxyd und die Kupferfeile einnimmt, nur etwa 16 Kubik-Centim. atmosphärischer Luft enthält, diese vollständig ausgetrieben seyn wird, und daſs der Rückstand von Luft, dessen Menge sich ganz genau bestimmen läſst, da man den Raum, den er einnimmt, die Temperatur, und den Druck, unter welchem er sich befindet, kennt, als ein gleiches Gemische des durch die Zersetzung der Substanz entwickelten Gases, wie dasjenige, was in die Gefäſse übergegangen ist, berechnet werden kann.

Daſs diese Methode nur dann genaue Resultate geben kann, wenn man Wagen hat, die bei einer Belastung von 50 bis 60 Grm. noch auf ein Milligramm einen bemerklichen Ausschlag geben, versteht sich von selbst. Noch bemerke ich, daſs ich zur Verschluckung des kohlensauren Gases Stückchen von befeuchtetem Aetzkali am brauchbarsten gefunden habe. In einer halben Stunde waren die Mengen von kohlensaurem Gase, welche in solchen Versuchen vorkommen, jedesmal absorbirt.

---

2. *Beiträge zur nähern Kenntnifs der trockenen Destillation organischer Körper,*

vom

Dr. *Reichenbach* zu *Blansko* in Mähren.

Dritte Fortsetzung.

Kritik der vom Herrn Unverdorben dem Ammoniak zur Seite gestellten sogenannten organischen Basen, des Odorins, Animins, Olanins, Ammolins, ferner des Krystallins, Fuscins u. s. w.

(Beschlufs von S. 464—487 des vorigen Bandes.)

Vor allem hielt ich für nothwendig, einen Beweis für oder wider die Versicherung des Hrn. *Unverdorben* zu suchen, dafs bei obiger Destillation Odorin und Animin völlig frei von Ammoniak übergehe. Denn ging es nicht frei, sondern etwa in Gemeinschaft mit Ammoniak über, so fiele mit jener Versicherung die Sache selbst, und eine Mischung von Ammoniak mit anderen Substanzen könnte nicht als eine eigene neue Base aufgestellt werden. Dazu konnte ich nur gelangen, wenn ich das Verhalten des Ammoniaks unter den angegebenen Umständen vorerst für sich allein, und ohne Complication mit den angeblichen Basen, überhaupt vom Empyreuma rein gehalten, untersuchte. Zu dem Ende bereitete ich aus chemisch reinem Ammoniak ein neutrales schwefelsaures Salz, vermischte es mit einer wässerigen Lösung von Glaubersalz, und gab das Ganze, welches das Lackmuspapier nicht röthete, in einer Retorte über Feuer. Als es dem Sieden nahe kam, und während dessen Anfang, entwickelte die Flüssigkeit viele Bläschen und lieferte in die Vorlage ein wässeriges Ammoniak. Während in dieser Weise das De-

stillat das Curcumapapier bräunte, röthete nun der Retortenrückstand das Lackmus und war sauer geworden. Der Uebergang von Ammoniak dauerte nur eine Zeitlang, dann erschienen Wasserdämpfe ganz rein. Es könnte scheinen, das Ammoniak habe seine Säure sämmtlich an das Natronsalz abgegeben, dieses sey ein saures und das Ammoniak frei geworden. Als ich aber den Rückstand untersuchte, enthielt er noch reichlich Ammoniaksalz. Was hierbei eigentlich in der Retorte vorgegangen, ob etwa nach dem, was wir von den *Berthollet*'schen Gesetzen chemischer Statik noch beizubehalten haben, drei Salze sich gebildet, und, nach dem Verhältnisse der respectiven Basenmenge multiplicirt mit der Gröſse der respectiven Verwandtschaftsstärke, beide Alkalien sich in die Schwefelsäure so getheilt haben, daſs daraus zwei neutrale schwefelsaure Salze mit einem sauren, nämlich saurem schwefelsauren Natron entstanden, und dann ein Antheil Ammoniak ausgeschieden ward, und diese Salze dann unter einander zu Doppelsalzen sich vereinten, oder welcher andere Hergang dabei Statt gefunden haben möge, lasse ich hier, als zur Sache nicht wesentlich gehörig, ununtersucht, und halte nur an der Thatsache fest, die sich dabei ergab, daſs aus der wässerigen Verbindung der neutralen schwefelsauren Salze des Natrons und Ammoniaks in der Wärme *Ammoniak frei ward und überdestillirte*.

Einen zweiten Versuch näherte ich dem Fall unmittelbar, in dem Herr *Unverdorben* ist. Ich nahm wässeriges reines kohlensaures Ammoniak, neutralisirte es mit Schwefelsäure, gab dann eine der angewandten gleiche Menge Schwefelsäure zu, und brachte

nun kohlensaures Natron so lange ein, bis die Mischung fast neutral geworden, so daſs jedoch nur eine schwache Röthung des Lackmuspapiers erfolgte. Herrn *Unverdorben's* Angaben gemäſs hätte nun das Destillat davon *völlig frei* von Ammoniak ausfallen müssen. Der Erfolg bestätigte dieſs aber keinesweges. Gerade im Gegentheil, als ich das Gemische destillirte, ging, unter Entwickelung von Bläschen in der Retorte, *eine reichliche Menge Ammoniak* in die Vorlage über. Der Uebergang dauerte einige Zeit, hörte dann auf, und das Uebergehende *roch nun nicht mehr nach dieser Base.* Der Retortenrückstand war stark sauer geworden. Um zu sehen, ob dieser Erfolg mit dem des ersten Versuchs auf gleichem Grunde beruhe, gab ich nun eine neue Portion kohlensaures Natron in die Mischung, und zwar so viel, daſs sie wieder auf denselben Punct geführt wurde, wo kaum noch eine schwache Röthung des Lackmus erscheint. Es erfolgte in der That eine neue Entbindung von Ammoniak, das überdestillirte; der Rückstand ward wiederum sauer, enthielt aber dennoch, wie die Prüfung bewies, noch eine groſse Menge Ammoniaksalz.

Aus beiden Versuchen geht hervor, daſs eine wässerige Mischung der neutralen schwefelsauren Salze des Natrons und Ammoniaks in der Wärme immer einen Antheil Ammoniak fahren lasse, einen andern Antheil aber zurückbehalte, es möge nun die Bildung der neutralen Salze unter Mitwirkung der Kohlensäure vor sich gegangen seyn oder nicht. Ferner, daſs die Destillation sich so bewerkstellige, daſs nach einigem Fortgange derselben der Uebergang des Ammo-

niaks gänzlich aufhöre, und das fernere Destillat geruchfrei fortschreite.

Machen wir von diesen Beobachtungen nun Anwendung auf die Stelle der Arbeit des Hrn. *Unverdorben*, welche wir vor uns haben: so liegt, nach meinem Dafürhalten, der Beweis unumstöſslich in derselben, daſs sein Destillat, von lauter neutralen schwefelsauren Salzen abgezogen, „völlig frei von Ammoniak," wie er sagt, unmöglich gewesen seyn könne, daſs es vielmehr einen guten Antheil von Ammoniak enthalten haben *müsse*. Diese Wahrheit erhält noch Bestätigung durch den Nebenumstand, daſs auch *sein* Destillat nur eine Zeitlang nach alkalischen Basen roch, darauf aber dieser Geruch aufhörte; dieſs ist aber genau die Weise, wie es hierbei meiner Controle zufolge mit dem Ammoniak sich verhält. Es zeigt sich also, daſs das, was er für reines Odorin und Animin ansah, auch hier offenbar voll Ammoniak, und aller Wahrscheinlichkeit nach nichts anderes, als ein unreines mit Empyreuma verbundenes Ammoniak war. Neutralisirt er nun, wie seine Vorschrift weiter lautet, mit Schwefelsäure, säuert das neue Salz abermals, dampft ein, bringt auf überschüssigen Aetzkalk, und destillirt: so bekommt er wieder nichts, als ein Ergebniſs, das entweder voll empyreumatischen Ammoniaks ist, oder wohl ganz daraus besteht, in keinem Fall aber eine reine neue Substanz ist, die einen eigenen Namen verdient.

Wenn Herr *Unverdorben* nun den ersten Retortenrückstand, von der Destillation des Odorins über kohlensaures Natron nämlich, aufs Neue unter beständigem Sieden so lange mit kohlensaurem Natron versetzt, als noch Ammoniak entweicht, freies kohlen-

saures Natron überschüssig noch zusetzt, eindampft und erkalten läfst: so mufs sich wohl ein ölartiger Körper abscheiden, allein auch er kann sicherlich wiederum eine Verbindung von Ammoniak mit Empyreuma seyn. Nichts schliefst die Möglichkeit, ja nicht einmal die Wahrscheinlichkeit aus. Es ist durchaus kein zureichender Grund vorhanden, nach welchem die Verbindungen gewisser empyreumatischer Substanzen mit Ammoniak durch kohlensaures Natron sollten völlig zersetzt werden müssen. Wenn die Erfahrung beweiset, dafs das kohlensaure Natron aus dem vorliegenden Rückstand Ammoniak austreibt, so folgt daraus keineswegs, dafs es alles vorhandene Ammoniak aus seinen Salzverbindungen austreibe. Durch dessen Entweichen wird das rückständige Empyreuma seinem Mengenverhältnisse nach vergröfsert, die Kraft seiner Verwandtschaft zum Ammoniak wächst, indem beide dadurch mehr auf ihr stöchiometrisches Verhältnifs zurückgeführt werden, und jede ölige Säure oder andere negative Substanz, wenn sie nur irgend der Kohlensäure im Natron das Gleichgewicht halten kann, wird sich am Ammoniak halten, und seinem Austreiben sich in den Weg legen. Dazu gehört hier sehr wenig, und es ist defshalb kein Grund vorhanden, den rectificirten öligen Rückstand, der Ammoniak mit Empyreuma verbunden enthält, schon für eine eigene ölige Basis auszugeben, und mit dem neuen Namen *Ammolin* in die Chemie zu introduciren. Der Umstand, dafs es geröthetes Lackmuspapier und geröthete Lackmustinctur sehr stark bläue, wie in einem Nachsatze gesagt wird, beweist nicht das Geringste dafür; es müfste erst angegeben seyn, von welcher Säure das Lackmus ge-

röthet war, und war diese nur etwas stärker, als die Kohlensäure, so ist klar, dafs dasselbe vom kohlensauren oder öligsauren Ammoniak nothwendig gebläuet werden mufste. Eben so wenig besagt ein anderer Umstand in einem zweiten Nachsatze zum Vortheile der Eigenthümlichkeit des vermeintlichen Ammolins: „dafs nämlich dasselbe aus schwefelsaurem und salzsaurem Ammoniak beim Sieden das Ammoniak austreibe," worauf Herr *Unverdorben* einen besondern Werth legt. Allerdings wird Ammoniak hierbei entweichen; aber nicht darum, weil es aus dem schwefelsauren und salzsauren Salz ausgetrieben, sondern ganz einfach, weil Ammoniak zum Ammoniak hinzugethan worden; weil das Empyreuma sich unter den Salzen vertheilte, und an die stärkeren hängte, wie es überhaupt gern thut, und so ein Theil des im sogenannten Ammolin steckenden Ammoniaks davon frei und beim Sieden flüchtig geworden ist. Die Unkrystallisirbarkeit der Salze, auf welche sich noch Herr *Unverdorben* bezieht, als Beleg ihrer Verschiedenheit von den Ammoniaksalzen, dient am allerwenigsten zum Beweise dessen, was es beweisen soll, indem bekannt genug ist, dafs alle öligen, besonders aber die empyreumatischen Substanzen mit ausgezeichneter Hartnäckigkeit sich dem Krystallisiren der Salze in den Weg werfen, in welche sie sich eingenistet haben; also gerade im Gegentheile spricht dieser Umstand der Gegenwart brenzlicher Materien vielmehr das Wort. Eben so die Farblosigkeit, in welcher Odorin, Animin und Ammolin sich darstellen lassen, legt noch durchaus kein Zeugnifs für ihre Individualität ab, indem unter den brenzlichen Substanzen viele sind,

welche für sich ungefärbt sind, wie denn zur Genüge bekannt ist, daſs man das Dippelsöl selbst ohne gründliche Zerlegung auf Farblosigkeit rectificiren kann, was Herr *Unverdorben* auch wohl selbst angiebt.

Alle die mannigfaltigen Salze endlich, welche er mit seinen angeblichen Basen darstellt, deren Unkrystallisirbarkeit und Auflöslichkeit in Alkohol, was alles ihre Eigenthümlichkeit ins Licht setzen soll, sind insgesammt nur Wirkung der Vermittelung der empyreumatischen Oele zwischen Ammoniak und seinen Verbindungen, und beweisen nicht nur nichts, sondern sind recht gut vereinbar mit allen bisherigen und allgemeinen Erfahrungen.

Gegen alle vorstehenden Erörterungen kann vielleicht eingeworfen werden, daſs immer nur raisonnirend und vergleichend, und nirgends experimentirend, die Thatsachen selbst vergleichend, vorgegangen sey, daſs ich niemals darin den vom Herrn *Unverdorben* vorgeschriebenen Weg der Ausübung eingeschlagen, kurz sein *Odorin*, *Animin*, *Olanin*, *Ammolin* u. s. w. selbst zu machen, mir die Mühe nicht gegeben habe. Ich habe schon dargethan, daſs diese Mühe ganz vergeblich seyn müsse, und ein Ergebniſs, wie es Herr *Unverdorben* dafür angesehen, gar *nicht geben könne.* Gleichwohl entschloſs ich mich, nachdem ich einmal die Wiederlegung desselben gewagt hatte, mit aller Genauigkeit die vorgeschriebenen Operationen durchzumachen, und habe denn den letzt vorgeschriebenen Weg der Bereitung des Odorins, Animins und Ammolins eingeschlagen. Ich darf dabei versichern, daſs ich mit scrupulöser Gewissenhaftigkeit an Herrn *Unver-*

dorben's Worte mich gehalten, und da, wo irgend ein Zweifel obwalten konnte, die Arbeiten jedesmal doppelt gemacht habe. Ich bediente mich eines Thieröls, das aus Pferdefleisch, aus Ochsenklauen, aus Blut, aus Wollabfällen, aus Hornspänen, also aus allen Gattungen von thierischen Stoffen vermischt, bereitet und das in der von mir hier in Blansko errichteten Fabrik von blausaurem Kali erzeugt worden war.

In 4½ Kilogrm. rohes Dippelsöl trug ich unter beständigem Umschütteln 1¼ Kilogrm. verdünnte Schwefelsäure ein, welche 184 Grm. reine Säure enthielt. Nachdem der Thiertheer hierdurch neutralisirt erschien, setzte ich nochmal die gleiche Menge verdünnter Schwefelsäure hinzu, schüttelte lange um, und liefs nun die Flüssigkeit über Nacht sich klären. Darauf gofs ich das Oel von der sauren wässerigen Flüssigkeit ab, und verfuhr mit letzterer genau so, wie es Herr *Unverdorben* in seinen letzten Angaben vorschreibt, was hier nicht alles der Wiederholung bedarf. Die Arbeit wurde zweimal vorgenommen. Sie lieferte am Ende nicht mehr als 16 Grm. Oel, das dem Odorin und Animin, und 20 Grm. Oel, das dem Ammolin entsprach. Der Geruch beider Flüssigkeiten war ziemlich derselbe; sie unterschieden sich nur so, dafs das Ammolin stärker, fast heftig roch. Von beiden war der erste Eindruck der Geruch des Ammoniaks, besonders stark im Ammolin. Darauf liefs sich etwas bemerken, das an's Aromatisch-Spirituöse, vermengt mit Brenzlichem, gränzte, besonders im Odorin und Animin. Der Geschmack von beiden war bitter, besonders der des Ammolins; beide zeigten in grofser Stärke das, was man Pfeffermünzgeschmack nennt, und was be-

kanntlich dem Doppeltkohlenwasserstoff eigen ist. Beide verbrannten mit Rufsrauch. Ein Glasstab mit Salzsäure benetzt, brachte über beiden weifse Nebel hervor. Ein Glasstab, mit neutralem salpetersauren Quecksilberoxydul befeuchtet, wurde über beiden grünlichschwarz gefärbt. Trockenes Curcumapapier, in der Flasche über der Flüssigkeit aufgehängt, bräunte sich unverzüglich; als es aber herausgenommen und der freien Luft überlassen wurde, stellte sich seine gelbe Farbe wieder her. Die wirkliche Gegenwart des Ammoniaks, die ich oben aus theoretischen Gründen gefolgert hatte, wurde demnach durch alle diese Reactionen hier aufser Zweifel gesetzt; die brenzlichen Stoffe waren aber in vorherrschender Menge vorhanden; welches beides somit factisch zur Bestätigung meiner Meinungen über diesen Gegenstand diente.

Berzelius, in dem unlängst erschienenen 4. Bande seines Lehrbuches der Chemie S. 674, giebt noch ein anderes Verfahren zur Darstellung des Odorins, Animins u. s. w. an, welches so lautet:

„Das Odorin ist mit Animin und Olanin im rectificirten Dippel'schen Oel enthalten, welches aus diesen und Ammoniak besteht. Das letztere wird genau mit Salpetersäure gesättigt, so dafs die alkalischen Eigenschaften des Oels verschwinden; mehr Säure darf nicht zugesetzt werden. Man giefst dann das Oel ab, und destillirt es im Wasserbade, aber ohne Zusatz von Wasser. Der zuerst übergehende Theil ist Odorin. Von Zeit zu Zeit prüft man das Destillat dadurch, dafs man einen Tropfen in Wasser fallen läfst. Löst es sich auf, so besteht es noch blos aus Odorin; trübt sich

aber das Wasser durch den Tropfen, so ist diefs ein Zeichen, dafs nun das Animin überzugehen anfängt. Man wechselt alsdann die Vorlage, um das übergegangene Odorin nicht zu verunreinigen. Durch die weiter fortgesetzte Destillation, bis ungefähr $\frac{1}{20}$ in der Retorte zurükgeblieben ist, erhält man ein Gemenge von Odorin und Animin, und das zurückbleibende $\frac{1}{20}$ ist ein Gemenge von letzterem mit Olanin."

Diese Bereitungsart ist etwas verschieden von denen, die mir von Herrn *Unverdorben* bekannt geworden sind. Vielleicht ist sie aus anderen Mittheilungen des Herrn *Unverdorben* entnommen, die mir unbekannt geblieben; indessen glaube ich sie mir aus dem Nachwort erklären zu können, mit welchem *Berzelius* (a. a. O. S. 688) den Vortrag der Arbeiten des Herrn *Unverdorben* schliefst, und worin er, nach Würdigung der Bestrebungen des Hrn. *Unverdorben*, sagt:

„Diesen Untersuchungen fehlt die Vollständigkeit und den Beschreibungen die Klarheit, die bei einem wichtigen Gegenstande so wünschenswerth sind; sie sind dagegen überreich an Einzelnheiten, die man auch mit der gespanntesten Aufmerksamkeit zu keinem klaren Bilde zu ordnen vermag." — Ein Ausspruch von solcher Autorität belegt einerseits Vieles von dem, was ich auseinander gesetzt habe, anderseits macht er es wahrscheinlich, dafs *Berzelius*, um wenigstens einige Klarheit in die verschiedenartigen Angaben des Herrn *Unverdorben* zu bringen, sein Darstellungsverfahren so zusammengestellt habe, wie es sich mit einiger Wahrscheinlichkeit herausziehen lasse. Zu dem Ende hat er die Materialien combinirt, welche ihm in *Poggendorff*'s Annal. Bd. VIII. S. 478 u. Bd. XI. S. 59 u. 60

dargereicht sind, und die sich im obigen Sinne verschmelzen lassen. Gleichwohl gelangt man auch auf diesem correctern Wege nicht zu Substanzen, welche in der Wirklichkeit nicht vorhanden sind. Durch Neutralisation mit Salpetersäure wird man nur das freie und kohlensaure Ammoniak bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction abstumpfen, das an ölige Säuren gebundene Ammoniak aber, so wie die in Ammoniak übergehende Blausäure u. s. w. der Mischung, einerseits nicht zerlegen, anderseits freies Odorin, Animin, Olanin, auch nicht behalten, weil diese für sich alkalisch reagiren, was nach der Vorschrift nicht mehr Statt finden darf. Das Destillat scheint also auch hier keine reinen öligen Basen liefern zu können, sondern aus brandölsaurem Ammoniak, Brandölen aller Art, und wenn es ein Odorin und Animin gäbe, aus salpetersaurem und salpeterigsaurem Odorin und Animin bestehen zu müssen, weil letztere nach Herrn *Unverdorben* ölig und destillirbar seyn sollen. Aufserdem drängt sich mir noch eine andere Bedenklichkeit hierbei auf. Nach dieser Vorschrift würde man aus dem rectificirten Dippelsöle wesentlich nichts, als blos das Ammoniak an Salpetersäure gebunden entfernen (da man das Oel von der Säure abzugiefsen gehalten ist), alles andere aber, also das ganze Dippelsöl, müfste lediglich nur aus Odorin, Animin und Olanin bestehen. Denn es wird deutlich und bestimmt gesagt, dafs — „das zuerst übergehende Odorin sey, dafs man durch die weiter fortgesetzte Destillation, bis ungefähr $\frac{1}{20}$ in der Retorte zurückgeblieben sey, ein Gemenge von Odorin und Animin erhalte, und dafs das zurückbleibende $\frac{1}{20}$ Animin mit Olanin sey.“ Hierbei mufs nothwendig

eine Auslassung obwalten, denn unmöglich kann die Absicht des Verfassers gewesen seyn, das ganze rectificirte Dippelsöl nach Abzug einigen Ammoniaks für lauter Odorin, Animin und Olanin zu erklären, was es nach dem Wortlaut der obigen Citate doch offenbar seyn müfste. Es enthält aber nach Herrn *Unverdorben's* eigenen Angaben noch Harze, Oele, Brandsäure, Fuscin u. s. w. in grofser Menge. Von allen diesen ist nicht angegeben, wo sie hinkommen. Man sieht daher, dafs auch nach diesen Angaben nicht wohl gearbeitet, und das vorgeschriebene Ziel auf diesem Wege nicht erreicht werden kann. Um jedoch nichts unversucht zu lassen, was zu gründlicher Erörterung der Sache, oder auch nur zur Berichtigung meiner eigenen Zweifel dienen könnte, habe ich mich dem Versuche nach der Vorschrift von *Berzelius* werkthätig unterzogen. Ich habe nämlich einige Liter rohes Thiertheer, Dippelsöl, erst aus einer eisernen Retorte, rectificirt. Dann habe ich 3 Kilogrm. Thieröl, also rectificirtes Dippelsöl, nach Vorschrift erhalten, welches alkalisch reagirte, indem es Curcuma bräunte. Um es dahin zu bringen, dafs es dasselbe nicht mehr afficirte, brauchte ich 96 Grm. Salpetersäure von 1,230. Da es sich hierbei genau nur um Abstumpfung der alkalischen Reaction des Dippelsöls handelte, die öligen Reactionen auf gefärbte Pflanzenpapiere aber minder klar sich aussprechen, als die wässerigen, so wusch ich zum Ueberflusse noch eine kleine Menge neutralisirtes Oel mit Wasser durch starkes Schütteln aus, und gab mich nur dann erst zufrieden, als auch dieses Wasser das Curcuma und Rhabarber so unverändert liefs, als destillirtes Wasser. In diesem Zustand, in welchem, wie

Berzelius scharf begränzt ausspricht: „die alkalischen Eigenschaften des Oels verschwunden sind,“ und über welches hinaus nicht mehr Säure zugesetzt werden darf, wird mit Essigsäure geröthetes Lackmus gleichwohl noch davon gebläuet, was auch dem Zwecke gemäſs augenscheinlich noch Statt finden muſs, weil die ölig organischen Basen, seyen sie nun für frei angenommen, oder seyen sie an ölige, schwächere Säuren gebunden, als Essigsäure, diese im Lackmus neutralisiren, und so die blaue Farbe desselben zurückführen müssen, indem ja die Absicht dahin geht, alkalische Basen aus der Mischung auszutreiben. Von solchen Ansichten geleitet hielt ich nun hier mit Zusatz von Salpetersäure ein, lieſs die fleiſsig durchgeschüttelte Mischung sich 24 Stunden klären, goſs dann das Oel von der Säure ab, und destillirte es aus einer Glasretorte im Wasserbade und ohne Wasserzusatz. Die Ausübung fügte aber zu den schon voraus angegebenen Schwierigkeiten noch eine neue hinzu; denn nachdem ich die Destillation 5 Tage und 5 Nächte ohne Unterbrechung hatte forttreiben lassen, während deren das Wasser in beständigem Sieden stand, hatte ich noch nicht 150 Grm. abgezogen, als schon alle Destillation von selbst aufhörte, und bei der Temperatur des siedenden Wassers nichts weiter mehr überging. Es war ganz unmöglich, mehr von einer Flüssigkeit bei 100° C. abzutreiben, welche, um auf $\frac{1}{10}$ eingeengt zu werden, einer stufenweise steigenden Hitze bis auf wenigstens 400° C. bedurft haben würde. Da aber die Vorschrift hierzu nicht ermächtigt, und ich sie willkürlich nicht interpretiren darf: so muſste ich hier die Arbeit aufgeben, die ohnehin, auch wenn ich aus dem Wasser-

bade in die trockene Sandkapelle zu gehen mich für befugt hätte erachten wollen, nach der bereits gegebenen Auseinandersetzung zu einem befriedigenden Resultate dennoch nicht hätte führen können. Das gewonnene Destillat selbst bestand aus einigen Löffeln voll wässeriger Flüssigkeit, und übrigens der gröſsern Menge nach aus Oel. Das erst übergegangene Oel war blaſsgelb, darauf folgten orangegelbe und endlich rothe Bruchtheile, die ihre Röthe aus der Berührung mit der Luft entnahmen und allmälig bis ins dunkele Purpur steigerten. Die ersteren rochen stark nach brenzlichöligem Ammoniak, bei den letzteren stellte sich der Geruch des angeblichen Odorins mit ein. Ein darüber gehaltener, mit Salzsäure befeuchteter Glasstab bildete sogleich die gewöhnlichen Nebel des Ammoniaks. Ein mit neutralem salpetersaurem Quecksilberoxydul benetzter Glasstab reagirte mit der bekannten grünlichschwärzlichen Farbe auf Ammoniak sehr stark und schnell. Mit Aetzkali gemengt und gerieben, erhob sich lebhafter Ammoniakgeruch, gemildert durch einen, wenn man es so nennen will, aromatisch scheinenden Geruch, der aber nur ein etwas gemäſsigterer Gestank ist, als ihn alle diese Dippelsölhaltigen Flüssigkeiten ohnehin besitzen. Trockenes Curcumapapier, in der Flasche über den Flüssigkeiten aufgehängt, röthete sich schnell, gilbte aber eben so schnell wieder, als ich es herausgezogen der freien Luft überlieſs. Alles dieses zeigte ohne Unterschied das Daseyn des Ammoniaks an, verbunden mit brenzlichen Stoffen. Bestünden aber nur immerhin diese aus öligen Basen, so müſsten sie sich wenigstens den Angaben des Hrn. *Unverdorben* gemäſs unmittelbar und ganz mit Säuren verbinden lassen.

Aber auch dieses ist nicht der Fall. Mit schwächeren Säuren findet nur eine unbedeutende Verbindung Statt, wahrscheinlich blos die des vorhandenen Ammoniaks; als ich aber auch concentrirte Schwefelsäure im Ueberschufs in Anwendung brachte, so blieb selbst unter Anwendung von Erwärmung und theilweiser Zersetzung, dennoch ein guter Theil Oel in fast farbenlosem Zustand übrig, dem selbst diese heftige Säure unter Umrühren und Schütteln nichts anzuhaben vermochte, und das daher weit entfernt ist, die geringste basische Natur zu zeigen. Das Uebrige aber, was sich mit der Säure eingelassen hatte, war überhaupt nicht sowohl in salzige Verbindung mit ihr eingegangen, sondern hatte vielmehr Zersetzung und Zerstörung erlitten.

Diese Vorschrift hat also auf keine Weise weder zu ihrem Ziele führen können, noch dazu geführt.

Bei allem bisher Gesagten bin ich von dem bekannten und ältern Gesichtspunct ausgegangen, dafs das Dippelsöl und überhaupt aller Theer von der trockenen Destillation organischer Körper ein unbestimmtes und unbekanntes Gemenge von ätherischen Oelen, Harzen, Ammoniak u. s. w. sey, welche Ansicht auch ursprünglich vom Herrn *Unverdorben* zu Grunde gelegt war, und von wo aus er seine Untersuchungen begann. Allein es ist seit einigen Jahren eine neue Theorie über die Aether- und Naphthenbildung und den Doppeltkohlenwasserstoff von den französischen Chemikern zur Sprache gekommen, die hierher eine wesentliche Beziehung haben möchte, und daher nicht *unerwähnt* bleiben darf. Wir wissen, und die ganze

Lehre von der Gaslichtbereitung beruht darauf, daſs eines der Hauptproducte der trockenen Destillation organischer Körper das ölzeugende Gas ist. Bisher nahmen wir an, dasselbe entweiche bei der Verkohlung mit den anderen Gasen, und nahmen keine Rücksicht auf dasselbe bei der Betrachtung der übrigen tropfbarflüssigen Erzeugnisse. Wenn jedoch die von *Dumas* und *Boullay* aufgestellte Ansicht einigen Grund hat, daſs nämlich der Doppeltkohlenwasserstoff eine Basis ist, welche für sich von öliger Beschaffenheit ist, sich destilliren und niederschlagen läſst, und in ihrem stöchiometrischen Werthe dem Ammoniak gleich kommt, mit welchem sie, dem Volumen nach, überall gleiche Sättigungscapacitäten zeigt (vgl. des Jahrbuchs Bd. 52. S. 455): so erscheint es sehr unwahrscheinlich, daſs sie inmitten der Gase der trockenen Destillation thierisch- wie pflanzlichorganischer Körper, wo brenzliche Säuren, und Essigsäure, zum Theil im Ueberschusse, vorhanden sind und mit ihr im Gaszustand in Contact und Mengung kommen, unthätig bleiben, keine Verbindungen eingehen, sich nicht niederschlagen, und als indifferentes Gas schlechtweg entweichen sollte. Vielmehr wird es mehr als wahrscheinlich, (und ich werde in der Folge Gelegenheit finden dieſs weiter auseinanderzusetzen) daſs der Doppeltkohlenwasserstoff theils von der Essigsäure, theils von den brenzlichsauren Stoffen ergriffen, neutralisirt, in den Vorlagen niedergeschlagen, und zu einem Bestandtheile des Pflanzen-, wie Thiertheers umgebildet werde, in welchem er mit ätherischen Oelen, Harzen, Farbestoffen u. s. w. vermengt erscheine. Hier kann man noch eine Betrachtung in die Wagschale le-

gen, die viel zum Ausschlage beitragen muſs. Die Untersuchungen über das Leuchtgas haben nämlich gezeigt, daſs Steinkohlengas ungefähr 13, Thierstoffgas noch mehr Procent ölzeugendes Gas enthält, während das Pflanzengas, namentlich das Holzgas, gänzlich davon entblöst ist. Der bei der Verkohlung gleichzeitig abfallende Theer ist aber von Steinkohlen und Thierstoffen durch Ammoniak vorwaltend alkalinisch, der von Pflanzenstoffen dagegen von Essigsäure vorwaltend acid; im erstern Falle konnte der Doppeltkohlenwasserstoff theilweise frei als ölzeugendes Gas auftreten, im letztern aber wurde er eine Beute der überschüssigen Säure, die ihn band und niederschlug, so daſs das Holzgas von ölzeugendem Gase leer erscheinen muſs. Läſst man diese Ansicht zu und combinirt man sie mit den Resultaten der von mir angeführten Versuche, so wird es nicht schwer, sich aus den Arbeiten des Herrn *Unverdorben* mit aller Klarheit herauszufinden. Es bestünden nämlich hiernach seine öligbasischen Ausscheidungen: Odorin, Animin, Olanin, Ammolin, insgesammt mehr oder weniger aus Ammoniak, dann aber hauptsächlich aus Doppeltkohlenwasserstoff, nebstbei aus einigen anderen Ueberresten der empyreumatischen Substanzen. Je nachdem diese in verschiedenen Proportionen oder verschiedenen Qualitäten dem Ammoniak oder Doppeltkohlenwasserstoff beigemischt wären, constituirten sie die verschiedenen Basen: Odorin, Animin, Olanin u. s. w. Dann würde Doppeltkohlenwasserstoff das Wort des Räthsels dieser ganzen Materie seyn. Erwägt man noch, daſs die physischen Eigenschaften des Letztern, nach den Belehrungen, die uns *Sérullas* davon mittheilt, (*Ann. de*

Chim. et Phys. Octbr. 1828, und dieses *Jahrb.* Bd. 55. S. 174 u. 175) in vielem Betrachte mit denen übereinkommen, welche uns Hr. *Unverdorben* von seinen verschiedenen Basen giebt: so fühlt man sich um so mehr zu jener Ansicht hingezogen. Darunter gehört insbesondere ein aromatischer Geruch, den *Sérullas* dem gereinigten süfsen Weinöle, seinem flüssigen Doppeltkohlenwasserstoffe, zuschreibt, und der Herrn *Unverdorben* zur Bildung des Wortes Odorin vermochte; ferner die ölige Beschaffenheit, welche den Odorin- u. s. w. Salzen zukommen soll, indem die Salze des Doppeltkohlenwasserstoffes meist durch Oelflüssigkeit sich charakterisiren u. s. w. Die Darstellungsweisen, welche Hr. *Unverdorben* selbst angiebt, würden durch Behandlung des Dippelsöls mit Schwefelsäure erst sauren schwefelsauren Doppeltkohlenwasserstoff, dann durch Behandlung nach der einen Vorschrift mit Kalk, neutralen schwefelsauren Doppeltkohlenwasserstoff, nach der andern mit kohlensaurem Natron, zuerst weinschwefelsaures Natron, daraus dann durch die Destillation hinwiederum neutralen schwefelsauren Doppeltkohlenwasserstoff liefern. Die von *Berzelius* angegebene Darstellungsweise aber würde den Doppeltkohlenwasserstoff theils salpetersauer, theils mit empyreumatischen Säuren verbunden und mit einigen anderen brenzlichen Stoffen gemengt ergeben, insofern man dabei die Wasserbadhitze zu überschreiten sich entschliefsen wollte.

So lange indessen das Daseyn des Doppeltkohlenwasserstoffes im Dippelsöle, wie wahrscheinlich es immer vorerst seyn mag, noch nicht wirklich erwiesen ist, auch jene Theorie über dessen basische Natur noch

nicht allgemeine Anerkennung gefunden hat, bleibt diese Ansicht hypothetisch, und ich habe mich daher auch beschränken müssen, in dieser ganzen Abhandlung denselben in den Ausdrücken: empyreumatische Substanzen, Brandöle u. s. w. inbegriffen zu verstehen.

Aber auch abgesehen von allen den Einwendungen, die meine Widerlegung motiviren, hat uns Herr *Unverdorben* seine neuen Stoffe überhaupt zu oberflächlich hingestellt, hat es zu viel verabsäumt, Vergleichungen seiner Erzeugnisse mit dem, was seine Vorgänger wie seine Zeitgenossen diesem Gegenstande Verwandtes aufgestellt, und was die Wissenschaft Aehnliches als geborgene Frucht schon besitzt, anzustellen, und ist uns gerade die Hauptbeweise für die Eigenthümlichkeit derselben schuldig geblieben, nämlich einerseits ein entscheidendes Kriterion für den Unterschied derselben vom Ammoniak, und anderseits eine Analyse derselben, die uns ihre Grundmischung kennen lehrte, und über ihr Atomenverhältnifs, mithin über deren zweifelfreie *Verschiedenheit von Ammoniak*, ein Urtheil zuliefse. Das Ausbleiben derselben ist um so unerwarteter, als Herr *Unverdorben* sich fortwährend viel mit Analysen beschäftigt, es ihm also, wenn er seine Aufmerksamkeit über viele, derzeit weniger wichtige Harze verbreiten konnte, an Zeit und Gelegenheit nicht gebrach, seine ohne allen Vergleich wichtigeren, ja für die Chemie hochwichtigen, neuen Basen einer Zerlegung zu unterwerfen, und dadurch den mehrfältigen Aufforderungen zu genügen, die man in öffentlichen Schriften defsfalls an ihn hat ergehen lassen. Eben so hat er die Sättigungscapacitäten, ferner die mehre-

sten Fragen der physischen Charakteristik mit Stillschweigen übergangen.

Herr *Unverdorben* hat uns in seinen Abhandlungen über die trockene Destillation noch viele andere neue Stoffe und neue Namen aufgeführt: *Krystallin*, *Fuscin*, *Gelbsäure* (nicht *Zeise's Xanthogensäure*) u. a. m. Ich kann das Bekenntnifs nicht unterdrücken, dafs ich, nach der Ueberzeugung von den Mangelhaftigkeiten, die sich in seine Untersuchung über die öligen Basen eingeschlichen haben, kein gröfseres Vertrauen zu jenen letztgenannten Stoffen fassen kann, und dafs mir ihre chemische Einfachheit in vielem Betracht unwahrscheinlich ist; des *Fuscin's* schon darum, weil er nirgends des Moders oder Ulmins Erwähnung thut, welches doch in allen Theergattungen, also auch im Thiertheer, in reichlicher Menge, und *braun* von Farbe, vorkommt, und weil, wie aus dem Verfolge meiner Abhandlungen erhellen wird, ich mit Deutlichkeit überdiefs einen rein gelben, und einen rein schwarzen Stoff in den empyreumatischen Substanzen kenne, aus deren Vermischung wieder ein brauner entstehen kann; des *Krystallin's*, weil Herr *Unverdorben* nicht einmal es übernimmt, uns die Bereitung, Darstellung und Reinigung desselben (*Poggendorff's* Ann. Bd. VIII. S. 397 ff.) anzugeben. Wie aber können wir einen Stoff annehmen und anerkennen, den kein Mensch machen kann, und der also aller Controle beraubt ist? Meinem Dafürhalten nach kann alles, was dieser Grundbedingungen ermangelt, nicht angenommen werden, und ist für die chemische Wissenschaft gar nicht existirend.

Nachdem ich nun auf theoretischem und auf praktischem Wege gezeigt zu haben glaube, dafs Hr. *Unver-*

dorben sich getäuscht habe, und ölige Basen, wie er sie aufstellt, nicht existiren: so will ich mich jedoch hier ausdrücklich dagegen verwahren, als ob ich vielleicht überhaupt im Dippelsöle die Coëxistenz anderer möglicher Basen neben dem Ammoniak bestritte. Ein Odorin, Animin, Olanin und Ammolin giebt es, nach meiner Ueberzeugung, allerdings nicht darin; ob aber nicht andere basische Substanzen darin vorkommen mögen? welche Rolle das ölzeugende Gas in demselben spiele? u. s. w. — das sind andere Fragen, die, wenn gleich ihre Beantwortung dieser Abhandlung, welche blos polemisch, und nicht thetisch ist, fremd bleiben mufs, zu Vermeidung von Mifsverständnissen wenigstens nicht unangeregt bleiben dürfen. Eine gründliche Entwickelung derselben würde auf eine interessante Weise Licht in die hier behandelte Materie werfen, welche durch die Behandlung des Herrn *Unverdorben* mir eher verdunkelt, als aufgehellt worden zu seyn scheint. Sollte ich hierin Unrecht haben, so werde ich eben so gern mich von ihm eines Andern belehren lassen, als ich wünsche, dafs er alles von mir hier Gesagte nur im Sinne der Liebe zur Wissenschaft aufnehmen möchte. Er wird sich vielleicht aufgefordert fühlen, wenn er meine Ansichten nicht anerkennen zu können glaubt, entweder eine Widerlegung bekannt zu machen, oder seinen Stoffen durch Berichtigungen und Vervollständigungen seiner Angaben neue Begründung und bessere Haltung zu geben; in beiden Fällen kann die Wisschaft durch solche Aufklärungen nur gewinnen.

Schwerlich ist die Geduld vieler Leser mir bis hierher in meinem traurigen Geschäfte gefolgt, das bei seiner negativen Tendenz kein anderes Ergebnifs lie-

fert, als daſs ich das auf losem Grund aufgeführte Werk meines Nachbars niederreiſse. Ich thue es mit innerem Widerstreben, das zu überwinden mich nur die Alternative zwingt: entweder anzuerkennen oder Protest einzulegen. Denn ein anderer Ausweg bleibt mir nicht bei der fortschreitenden Entwickelung meiner Resultate der trockenen Destillation, die von denen des Herrn *Unverdorben* sehr verschieden ausfallen; und in dieser Nothwendigkeit hoffe ich die öffentliche Entschuldigung zu finden, deren gegenwärtige Abhandlung bedürftig ist. Auſserdem häuft unser Wissen über die organische Chemie jetzt täglich eine solche Masse von kaum untersuchten, halbuntersuchten, oder wohl gar nicht untersuchten Stoffen an, daſs, wenn nicht gröſsere Strenge in Zulassung neuer Gegenstände gehandhabt werden kann, es bald ein gröſseres Verdienst seyn dürfte, Unbegründetes und Irriges zu sichten und auszumerzen, als Neues zum Alten hinzuzufügen.

Meiner langen Rede kurzer Sinn ist nun schlieſslich:

1. Die von Herrn *Unverdorben* über das Dippelsöl geführten Untersuchungen sind mangelhaft, und gewähren keine zulässigen Ergebnisse.

2. Das Daseyn seines *Odorin's*, *Animin's*, *Olanin's* und *Ammolin's* habe ich nicht bestätigt gefunden. Sie sind nichts als Verbindungen von Ammoniak mit gemischten empyreumatischen Substanzen. Auch sein *Fuscin*, *Krystallin* und andere aus der trockenen Destillation von ihm hergeleitete Stoffe sind ohne zureichende wissenschaftliche Begründung — wenigstens nach meiner subjectiven Ansicht, mit welcher ich einer bessern gern weiche.

---

3. *Beiträge zur chemischen Kenntniſs des Strychnins und Brucins,*

von

Ad. Duflos,

Assistenten am pharmaceutischen Institute zu Halle.

Im Nachfolgenden will ich die Resultate meiner Untersuchungen über das Verhalten des Strychnins und Brucins gegen mehrere chemische Agentien mittheilen, und zuvor einige Bemerkungen über die Darstellungsweise dieser Alkaloïde vorausschicken.

In der fünften Ausgabe der preuſsischen Pharmakopöe ist bekanntlich das salpetersaure Strychnin als Arzeneimittel aufgenommen; die Verfasser schreiben zu dessen Darstellung vor, daſs man die ganzen Brechnüsse mit der doppelten Menge Kornbranntwein (0,940) übergieſse, letzteren bis auf die Hälfte abdestillire, die Brechnüsse alsdann von dem rückständigen Liquidum trenne, trockene und pülvere. Das so erhaltene Pulver soll hierauf mit Branntwein ausgezogen, die Tincturen abdestillirt, die rückständige Flüssigkeit mit einer Auflösung des essigsauren Blei's versetzt, und nachdem sie vom Niederschlage getrennt und bis auf die Hälfte eingeengt worden ist, mit $\frac{1}{48}$ gebrannter Magnesia vermischt, einige Tage hindurch bei Seite gesetzt werden. Nach dieser Zeit soll man den Bodensatz auf einem Filter sammeln, aussüſsen, trockenen, dann zwei bis dreimal mit der sechsfachen Menge starken Weingeists (0,810) ausziehen, die erhaltene Tinctur bis auf einige Unzen abdestilliren, das abgelagerte Strychnin durch Filtration scheiden, mit schwachem Weingeist zu wiederholten Malen auswaschen, endlich mit verdünnter Salpetersäure sättigen und durch

Abdampfen in Krystalle bringen, wobei dann das etwa noch anhängende Brucin als schwer krystallisirbares Salz in der Mutterlauge zurückbleibt.

Ich habe mehrere Male versucht, nach dieser eben angegebenen Weise das Strychnin zu bereiten, selten aber genügende Resultate erhalten; theils gelang es mir nicht nach der beschriebenen Methode die Brechnüsse pulverisirbar darzustellen, theils fiel auch die Ausbeute sehr gering aus. Das Verfahren, welches ich vor einigen Jahren im *Berliner Jahrbuch* (Jahrgang XXVIII. 2. 208) zu demselben Zwecke bekannt machte, liefert zwar bei vorsichtiger Bearbeitung stets reichliche Ausbeute, schliefst aber doch einige von zufälligen Umständen abhängige Mängel ein, welche mich späterhin bewogen haben, einen andern Weg einzuschlagen. Folgendes Verfahren hat mir die befriedigendesten Resultate geliefert.

Eine beliebige Menge geraspelter Krähenaugen werden zu wiederholten Malen mit der vier- bis fünffachen Menge 65 procentigen Weingeistes (0,880), welchem auf 1 Pfd. der angewandten Brechnüsse ½ Drachme Schwefelsäure von 1,630 zugesetzt worden ist, ausgezogen; die vermischten und filtrirten Auszüge werden mit einer genugsamen Menge gewöhnlicher Thierkohle (Beinschwarz) einige Stunden hindurch digerirt, dann abermals filtrirt und aus einem schicklichen Apparate der Weingeist abdestillirt. Der wässerige Rückstand wird hierauf, Falls er nicht schon so viel beträgt, mit so viel Wasser vermischt, dafs das Ganze ungefähr der halben Menge der angewandten Krähenaugen gleich kommt, und dann unter stetem Umrühren so viel von einer gesättigten wässerigen Lösung des dop-

peltkohlensauren Kali's zugesetzt, dafs die Flüssigkeit etwas alkalisch reagirt. Man läfst den entstandenen Niederschlag ablagern, filtrirt die Flüssigkeit ab, setzt dazu, ebenfalls unter stetem Umrühren, noch so viel mit Wasser verdünnter Aetzkalilauge von 1,330 spec. Gewicht, als man vorher Bicarbonat angewandt hat, und läfst das Ganze durch 24 Stunden in Ruhe stehen. Nach Verlauf dieser Zeit sammelt man den Niederschlag auf einem Filter, wäscht ihn mit destillirtem Wasser aus und trocknet ihn. Dieser Niederschlag betrug von 10 Pfund Krähenaugen im Durchschnitte 10 bis 11 Drachmen und enthielt stets mehr Strychnin als Brucin, ungefähr in dem Verhältnisse von 6 zu 4. — Um beide Alkaloïde von einander zu trennen, verfährt man am besten folgendermafsen: Man bringt den fein zerriebenen Niederschlag in ein Glas, übergiefst ihn mit der vierfachen Menge möglichst wasserfreien Weingeistes, verschliefst das Glas und läfst das Ganze unter häufigem Umschütteln einige Stunden hindurch in gegenseitiger Berührung. Man trennt hierauf die Flüssigkeit von dem Unaufgelösten und wiederholt mit letzterem die Operation von Neuem. Man sammelt endlich den Rückstand auf einem Filter, läfst ihn trockenen und kocht ihn so lange zu wiederholten Malen mit Wasser aus, bis das erkaltete Filtrat beim Zusatz einiger Tropfen der concentrirtesten rauchenden Salpetersäure nicht weiter bräunlichroth gefärbt wird, sondern farblos bleibt, indem das Stattfinden dieser Färbung noch auf einen Hinterhalt an Brucin würde schliefsen lassen.*) Das unaufgelöste Strychnin wird

*) Diese Reaction auf Brucin ist so fein, dafs sie noch bei einer sechsfach verdünnten Brucinauflösung, worin un-

gesammelt und getrocknet; sollte sich dasselbe noch nicht als ganz frei von allen fremdartigen Stoffen darstellen, so kann es abermals in Weingeist gelöst und durch freiwilliges Verdampfen der filtrirten Lösung in Krystallen abgeschieden werden, was indeſs bei genauer Befolgung der angegebenen Maſsregeln selten nöthig seyn wird. Die geistigen und wässerigen Auszüge von der Behandlung des Niederschlags enthalten das Brucin aufgelöst; um dieses daraus in reiner Gestalt abzuscheiden, werden diese Auszüge mit einander vermischt, mit verdünnter Schwefelsäure gesättigt und so weit verdampft, bis das Ganze ungefähr dem 100fachen des darin enthaltenen Brucins entspricht. Die erkaltete Flüssigkeit wird bis zur gelinden alkalischen Reaction mit einer Auflösung des doppeltkohlensauren Kali's versetzt, von dem etwa entstandenen Niederschlag abfiltrirt und dann mit kaustischem Ammoniak im Ueberschusse vermischt. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Brucin in glänzend weiſsen, zarten Nadeln aus, welche man auf einem Filter sammelt, mit reinem Wasser auswäscht und bei gelinder Wärme trocknet.

Verhalten des Strychnins.

A. *Wärme.* — Längere Zeit der Temperatur des kochenden Wassers ausgesetzt, erlitt das Strychnin keinen Gewichtsverlust. In einem Platinlöffel, über der Weingeistflamme vorsichtig erhitzt, entwickeln sich farblose Dämpfe, welche wahrscheinlich unzersetztes Strychnin sind; der Flamme näher gebracht,

---

gefähr nur $\frac{1}{100}$ Brucin enthalten ist, deutlich hervortritt; kocht man diese braungefärbte Lösung einige Minuten hindurch, so wird sie gelb und giebt beim Zusatz einiger Tropfen aufgelösten Zinnchloriduls die schöne violette Reaction.

bräunt es sich bald und verwandelt sich in eine bräunlich gefärbte Flüssigkeit, welche unter Ausstofsung vieler brauner Dämpfe und mit Hinterlassung eines kohligen Ueberzuges verschwindet. Bei weiterem Erhitzen geht auch dieser ohne Rückstand davon.

B. *Wasser.* — Bei den Versuchen, welche ich zur Prüfung der Auflöslichkeit des Strychnins in Wasser anstellte, habe ich Resultate erhalten, welche mit den früher hierüber bestehenden Angaben ziemlich übereinstimmten. Die kalte wässerige Lösung des Strychnins, welche kaum mehr als $\frac{1}{6000}$ davon enthalten konnte, zeigte folgendes Verhalten:

Concentrirte Schwefelsäure: ohne Wirkung.

Concentrirte Salpetersäure: ohne Wirkung, eben so auch Chlor-, Jod-, Chlorkalk- und Jodkaliumlösung.

Wässerige Bromlösung bewirkte augenblicklich eine weifsliche Trübung, welche beim Umschütteln wieder verschwand; die schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit war nach 24 Stunden vollkommen farblos, enthielt sie jedoch nur eine Spur Brucin, so erschien sie nach Verlauf der bemerkten Zeit zwar schwach, aber doch deutlich rosenroth gefärbt.

Gold- und Silberlösung hatten bei Ausschlufs des Lichts nach 24 Stunden keine Veränderung hervorgebracht; beim Zutritte des Lichts nahm die silberhaltige Flüssigkeit binnen 1 Stunde eine bräunlichrothe und die goldhaltige eine schwach indigoblaue Färbung an. Aus ersterer hatten sich nach 24 Stunden bräunlichrothe Flocken, aus letzterer metallisches Gold abgeschieden.

Platinlösung erzeugte augenblicklich keine Ver-

änderung, nach ½ Stunde hatten sich kleine gelbe Krystalle abgesondert.

Sublimat- und *Zinnchloridullösung* verhielten sich indifferent.

Violette Lösung des mineralischen Chamäleons erzeugte in kurzer Zeit eine schöne grüne Färbung, wobei die Flüssigkeit klar blieb; die Färbung verschwand erst nach ½ Stunde unter Ablagerung von Manganoxyd.

Gallustinctur bewirkte augenblicklich eine weiſse Trübung, welche weder durch Salzsäure, noch durch Salpetersäure, wohl aber durch Essigsäure aufgehoben wurde.

C. *Weingeist.* — Absoluter Weingeist nahm kaum 0,33 Strychnin auf. Das beste Lösungsmittel schien 70 procentiger Weingeist zu seyn, 100 Theile desselben hatten gegen 5 pC. aufgenommen.

D. *Kaustisches Kali und Ammoniak* schienen die Auflöslichkeit des Strychnins im Wasser nicht zu vermehren.

E. *Concentrirte Schwefelsäure.* — Rauchende Schwefelsäure mit reinem Strychnin in Berührung gebracht erzeugte eine kaum merkliche bräunliche Färbung; rectificirte, nicht rauchende, concentrirte Schwefelsäure war ohne Wirkung; erhitzte concentrirte Schwefelsäure gab eine schwach grünlich gelbe Lösung.

F. *Concentrirte Salpetersäure.* — Rauchende Salpetersäure löste das Strychnin schnell und unter Aufbrausen mit grünlichgelber Farbe auf; die Lösung lieferte bei der Verdünnung mit Wasser eine citrongelb gefärbte Flüssigkeit, welche durch Zinnchloridul nicht verändert wurde. Salpetersäure von 1,200 auf Strych-

nin gegossen erzeugte augenblicklich ein weifses Salz; die überstehende Flüssigkeit färbte sich erst nach einer halben Stunde schwach bräunlich und wurde durch einige Tropfen Zinnchloridullösung wieder entfärbt. Eine andere gleiche, nicht durch Zinnchloridul entfärbte, Flüssigkeit erschien nach 24 Stunden grünlichgelb und wurde durch Zinnchloridul nicht mehr entfärbt, so auch nicht, wenn sie gleich anfänglich erhitzt worden war.

Verhalten der Strychninsalze.

Die neutralen Lösungen des Strychnins in Salpeter-, Salz- und Essigsäure, worin $\frac{1}{300}$ an reinem Strychnin enthalten war, brachten mit nachstehenden Reagentien folgende Erscheinungen hervor:

Goldlösung: gelblich weifser Niederschlag; die Flüssigkeit färbte sich beim Zutritte des Lichts violett.

Platinlösung: reichlich gelber in vieler überüberschüssiger Säure unlöslicher Niederschlag, welcher sich nach kurzer Zeit zu einer Menge kleiner Krystalle am Boden des Gefäfses ansammelt, während die überstehende Flüssigkeit klar wird.

Silberlösung brachte in der salpetersauren und essigsauren Lösung im Finstern keine Veränderung hervor. Beim Zutritte des Lichts nahm die Flüssigkeit nach und nach eine röthliche Farbe an.

Sublimatlösung erzeugte in der salzsauren Lösung in kurzer Zeit eine Menge zarter, blendend weifser, sternförmiger Krystallgruppen; mit der essigsauren Lösung fand dieses nicht Statt, wohl aber, wenn diese vorher mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt worden war (wie dieses schon von *Merk* bemerkt worden ist).

Salpetersaure Quecksilberoxydlösung erzeugte mit dem salzsauren Strychnin augenblicklich eine steife Gallerte, in deren Mitte sich nach und nach kleine sternförmige Krystallgruppen bildeten.

Salpetersaure Quecksilberoxydullösung verhielt sich mit der salpetersauren und essigsauren Lösung indifferent.

Salpetersaures Kupferoxyd - Ammoniak zeigte keine grünliche Färbung.

Zinnchloridullösung: Nichts.

Violette Lösung des mineralischen Chamaleons: trübe grünliche Färbung.

Eisenoxydlösung: Nichts.

Chlorwasser und Chlorkalklösung: ohne Wirkung.

Chlorsäure: in der Kälte keine Wirkung; beim Erhitzen färbte sich die Flüssigkeit rosenroth.

Jodlösung: bräunliche Trübung.

Jodkalium: binnen ¼ Stunde erfolgte Ausscheidung einer Menge kleiner glänzender, nadelförmiger Krystalle.

Jodsäure erzeugte in der Kälte keine Veränderung, beim Erhitzen färbte sich die Flüssigkeit rosenroth und erschien nach 24 Stunden dunkelweinroth.

Bromlösung: reichlicher gelblichweifser Niederschlag, welcher beim Umschütteln ohne alle Färbung verschwindet, bei einem Uebermafse von Brom aber bleibend wird.

Bromkalium: ohne Wirkung.

Gallustinctur: starke Trübung, welche durch Salpeter- und Salzsäure noch vermehrt, durch Essigsäure aber aufgehoben wurde.

Concentrirte Schwefelsäure: in der Lösung des

salpetersauren Salzes augenblicklich bräunlich gelbe Färbung; in den Lösungen des salzsauren, schwefelsauren und essigsauren Salzes erfolgte keine Färbung.

Concentrirte Salpetersäure: braune Färbung, welche durch Zinnchloridul vollständig aufgehoben wird; erhitzt man die Flüssigkeit vor dem Zusatze des letztern Reagens etwas, so erscheint sie alsdann gelb und wird durch Zinnchloridul nicht mehr entfärbt. Wenn das angewandte Strychnin mit Brucin verunreinigt ist, so wird in letzterem Falle die Farbe der Flüssigkeit in violett umgewandelt.

Kaustisches Ammoniak: krystallinischer Niederschlag binnen einigen Minuten.

Kalibicarbonat: nach 24 Stunden war noch kein Niederschlag erfolgt; dieser entstand aber sogleich, wenn die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt, oder zu derselben etwas kaustisches Alkali zugesetzt wurde.

Verhalten des Brucins.

A. *Wärme.* — Das aus der Auflösung in absolutem Alkohol durch Verdampfen abgeschiedene Brucin erscheint in kleinen körnigen undeutlichen Krystallen, welche etwas über 100 °C. erhitzt zu einer farblosen Flüssigkeit fliefsen. Nach dem Erkalten glich es einer spröden wachsähnlichen Masse und hatte gegen 12 pC. an Gewicht verloren. Das aus der wässerigen Lösung, oder aus der mit Wasser vermischten geistigen Lösung ausgeschiedene Brucin hatte die Form von glänzenden, blendend weifsen, sternförmig oder pilzartig gruppirten Nadeln, und verminderte sich beim Schmelzen beinah um das Doppelte, als das Vorhergehende, denn von 5 Gran betrug der Rückstand nur noch 3,8 Gran.

iner höhern Temperatur ausgesetzt zersetzte es sich, ›rkohlte und verschwand endlich ohne Rückstand.

B. *Wasser.* Kochendes Wasser nahm $\frac{1}{150}$ und altes Wasser $\frac{1}{320}$ krystallisirtes Brucin auf. Diese esultate weichen zwar von den bisherigen Angaben edeutend ab, sie sind aber richtig, denn ich habe die 'ersuche mehrere Male mit demselben Erfolge wie-erholt. Die erkaltete wässerige Lösung des Brucins eigte bei der Prüfung mit Reagentien folgendes Ver-alten.

Goldlösung: augenblicklich weiſse Trübung; die lüssigkeit nimmt nach und nach ein violettröthliches ınsehen an, und es lagert sich endlich ein röthlich-raunes Pulver ab, welches durch Salzsäure bis auf ine geringe Menge reducirtes Gold wieder aufgenom-ıen wird.

Platinlösung: augenblickliche gelbliche Trübung ınd reichliches Präcipitat von perlmutterartig schim-ıerndem Ansehen, welches durch groſsen Ueberschuſs 'on Säuren nicht aufgelöst wird. Dieser Niederschlag st durch seine Form und Lockerheit von dem entspre-henden Strychninniederschlage vollkommen unter-chieden.

Silberlösung: weiſse Trübung, die Flüssigkeit ärbt sich nach und nach braunroth unter Absatz eines ihnlich gefärbten Niederschlags.

Quecksilberoxyd- und -oxydullösung: weiſse 'rübung.

Sublimat- und Zinnchloridullösung: weiſse Trü-›ung.

Violette Lösung des mineralischen Chamäleons:

augenblicklich grüne Färbung, welche bald unter Absatz von Manganoxyd verschwindet.

Kaustisches Ammoniak: ohne Wirkung.

Kaustisches Kali: augenblickliche Fällung von Brucin.

Einfachkohlensaures Kali: nach einiger Zeit scheidet sich Brucin in schönen nadelförmigen Krystallen aus.

Doppeltkohlensaures Kali: nach 24 Stunden war noch keine Trübung erfolgt; nach dem Erhitzen oder auch nach dem Zusatze von kaustischem Alkali wird das Brucin sehr bald, wie im vorhergehenden Fall ausgeschieden.

Chlor- und Chlorsäurelösung: bräunliche, nach und nach in Rosenroth übergehende Färbung, welche beim Enhitzen intensiver wird.

Jodlösung: bräunlich gelbe Färbung.

Jodkalium: ohne Wirkung.

Jodsäure: rosenrothe Färbung, besonders beim Erhitzen; nach 24 Stunden erscheint die Flüssigkeit dunkelweinroth.

Bromlösung: augenblickliche braune Trübung, welche beim Umschütteln vollständig verschwindet, während die Flüssigkeit vollkommen klar und farblos wird. Fährt man mit dem Zusatze der Bromlösung tropfenweise fort, so finden dieselben Erscheinungen von Neuem Statt, jedoch mit dem Unterschiede, dafs die Flüssigkeit nach der Aufklärung vorübergehend schön rosenroth erscheint. Ein noch gröfserer Zusatz der Bromlösung macht die Flüssigkeit für einige Zeit permanent gelb, sehr bald tritt aber die Rosenfarbe

wieder hervor, erscheint immer intensiver und verschwindet nicht wieder.

Concentrirte Schwefelsäure bringt im Augenblicke des Eintröpfelns eine rosenrothe Färbung hervor, welche schnell in Rothbraun und endlich in Gelbbraun übergeht.

Concentrirte Salpetersäure färbt die Flüssigkeit sogleich intensiv braunroth; ein Zusatz von Zinnchloridul entfärbt sie wieder, oder verändert die Farbe in violett; letzteres nämlich in dem Falle, wo man entweder einen grofsen Ueberschufs von Salpetersäure angewandt, oder die Flüssigkeit vor dem Zusatze des Zinnchloriduls erwärmt hat.

Gallustinctur: augenblickliche starke Trübung und Niederschlag, welcher weder durch Salzsäure, noch durch Salpetersäure, aber durch Essigsäure aufgelöst wird.

C. *Weingeist.* — Absoluter und wasserhaltiger Weingeist scheinen das Brucin gleich leicht aufzulösen.

D. *Kaustisches Kali und Ammoniak* lösen das Brucin nicht auf, sie vermindern vielmehr die Löslichkeit desselben in Wasser.

E. *Concentrirte Schwefelsäure.* — Die Lösung erscheint zuerst rosenfarben, dann rothbraun, orangegelb und endlich nach 24 Stunden olivengrün. Fast ähnliche Färbung zeigt auch die neutrale schwefelsaure Brucinlösung, wenn man sie auf einem Platinblech eintrocknet und nach und nach erhitzt.

F. *Concentrirte Salpetersäure.* — Rauchende Salpetersäure löst das Brucin unter starkem Aufbrausen mit amaranthrother Farbe auf. Salpetersäure von 1,200 löst das Brucin mit nach und nach zunehmender braun-

rother Farbe, welche nach 24 Stunden sehr dunkel erscheint und durch den Zusatz von Zinnchloridul verschwindet. Beim Erhitzen geht diese braunrothe Lösung in röthlichgelb über und wird durch Zinnchloridul nicht mehr entfärbt, sondern vielmehr, wie bereits bekannt ist, in schön Violett umgeändert; nach längerer Zeit setzt sich aus dieser Flüssigkeit ein ähnlich gefärbter Niederschlag ab.

Die wässerigen Lösungen der Brucinsalze zeigten bei der Prüfung im Allgemeinen dasselbe Verhalten, wie die einfache wässerige Brucinlösung; ich habe daher eine wiederholte Beschreibung dieser Erscheinungen für überflüssig gehalten.

Schliefslich erlaube ich mir noch aus sämmtlichen obigen Datis und mit Bezugnahme auf meine früheren Versuche über Morphin und Narkotin folgende, mir nicht unwichtig scheinende, Folgerungen hervorzuheben:

1. Es ist nicht schwierig, das Strychnin und Brucin sowohl in Substanz, als auch in Auflösung von einander zu unterscheiden. Im ersteren Falle bietet das so bedeutend abweichende Verhalten dieser Alkaloïde bei der Erhitzung, gegen concentrirte Schwefelsäure und gegen Wasser die untrüglichsten Unterscheidungszeichen; im letzteren Falle liefert das Verhalten der concentrirten Schwefel- und Salpetersäure, so wie auch der wässerigen Bromlösung gegen dergleichen fragliche Flüssigkeiten nicht minder charakteristische Proben.

2. Die Trennung des Strychnins von Brucin wird

am besten durch absoluten Alkohol oder kochendes Wasser bewerkstelligt.

3. Die Unlöslichkeit des Strychnins und Brucins in kaustischen Alkalien, so wie die Unlöslichkeit des, in den Auflösungen dieser Alkaloïde, mit Platinchlorid erzeugten Niederschlags in überschüssiger Säure, unterscheiden das Strychnin und Brucin wesentlich vom Morphin.

4. Die Trennung des Strychnins und Brucins vom Morphin ist mit keiner Schwierigkeit verbunden, und es dürfte in solchen chemico-legalen Fällen, wo man Veranlassung hätte, die Anwesenheit eines dieser organischen Gifte zu vermuthen und aufzusuchen, folgender Gang der Untersuchung der geeigneteste seyn. Man zieht die fragliche Substanz mit verdünnter Essigsäure aus, scheidet die Flüssigkeit von dem Unaufgelösten und dampft sie bei gelinder Wärme ein, Falls sie viel betragen sollte. Nach dem Erkalten versetzt man sie bis zur gelinden alkalischen Reaction mit doppelt-kohlensaurem Kali, trennt den entstandenen Niederschlag (A), gieſst die klare Flüssigkeit in ein Glas und versetzt sie mit kaustischem Ammoniak; nach mehrstündiger Digestion, wobei man den Inhalt des wohlverschlossenen Glases dann und wann umgeschüttelt hat, trennt man den nun entstandenen Niederschlag (B) durch das Filter, verjagt aus der filtrirten Flüssigkeit das überschüssige Ammoniak durch Sieden und sammelt den sich hierbei bildenden Absatz (C). Enthielt nun die Flüssigkeit Narkotin, Strychnin, Brucin und Morphin, so wird ersteres in dem Niederschlage A, das zweite und dritte in dem Niederschlage B, und das vierte in dem Niederschlage C enthalten seyn. Ich

habe in dieser Weise aus einem Kaffeeaufgusse, worin diese vier organischen Gifte, von jedem 1 Gran, mittelst Essigsäure aufgelöst worden waren, jedes derselben für sich, mit allen ihnen zukommenden charakteristischen Eigenschaften versehen, bequem darstellen können.

---

4. *Ueber die elektrochemische Zerlegung der Salze der vegetabilischen Alkalien*,

von

W. T. Brande, F. R. S. Prof. Chem. R. I.*)

Ich weiſs nicht, daſs irgend Versuche aufgezeichnet worden sind, in Bezug auf die Erscheinungen, welche die Salze der vegetabilisch-alkalinischen Basen darbieten, wenn sie der Einwirkung der *Volta*ischen Elektricität unterworfen werden; und inwiefern dadurch, daſs sie unter solchen Umständen Erscheinungen äuſsern, welche mit denen der gewöhnlichen Salze identisch sind, eine anderweitige Analogie zwischen diesen merkwürdigen Zusammensetzungen und den anderen salzfähigen Basen begründet wird.

Ich erinnere mich, daſs bald nach Entdeckung einer Methode, das Morphin in reinem Zustande zu erhalten, *Humphry Davy* der Möglichkeit Raum gab, mittelst desselben, durch Elektrisirung in Berührung mit Quecksilber, Resultate zu erhalten, welche mit den von *Berzelius* in Beziehung auf das Ammoniak beobachteten übereinstimmten. Er hielt dafür, daſs unter solchen Umständen die bildenden Elemente des Morphins, so wie sie durch die elektrische Zersetzung

*) Aus dem *Journal of the royal Institution* etc. No. II. Febr. 1831. S. 250 übersetzt von *Ad. Duflos*.

in Freiheit gesetzt worden wären, eine ähnliche scheinbare Verquickung des Quecksilbers bewirken könnten, und er sprach von dem Gegenstande so, als sey derselbe wahrscheinlich geeignet, einiges Licht über die entsprechenden ammoniakalischen Verbindungen zu werfen. Er machte, glaube ich, einige Versuche über diesen Gegenstand, aber die Resultate fielen nicht so aus, wie er erwartete, und sie wurden auch meines Wissens nirgends aufgezeichnet.

Seit jener Periode hat dieser Gegenstand im Allgemeinen viel gröſseres Interesse erlangt, durch die Entdeckung mehrerer anderer, derselben Klasse angehörender, Körper und besonders des Chinins und Cinchonins, welche durch ihre medicinischen Zubereitungen so allgemein bekannt geworden sind.

Ich wiederholte den Versuch mit Elektrisirung von befeuchtetem Morphin und Quecksilber; eine Kugel von letzterem wurde, im Contact mit der vegetabilischen Base, mit dem negativen Pol einer anfangs schwachen, dann stärkern *Volta*'ischen Säule in Verbindung gesetzt. Das Morphin war vollkommen rein, wenigstens hatte ich Ursach es zu glauben; aber obgleich der Proceſs eine geraume Zeit lang, in einem Versuche länger als 30 Minuten, fortgesetzt wurde, so bemerkte ich doch nicht die geringste Veränderung in der Flüssigkeit des Metalls; eben so äuſserte dieses beim Eintragen in ein Glas voll reinen Wassers weder eine Wirkung auf diese Flüssigkeit, noch irgend einen Anschein, daſs es sich mit einem fremden metallischen Stoffe verbunden habe. Reine Cinchoninkrystalle in Pulver verwandelt, angefeuchtet, und in derselben Weise der Wirkung von negativ elektrisirtem Queck-

silber unterworfen, verhielten sich eben so indifferent und boten durchaus keine Zeichen dar, daſs irgend etwas Metallisches dem Quecksilber beigetreten sey.

Als Quecksilber in ähnlicher Weise, in Verbindung mit befeuchtetem, und auf eine, als positiver Leiter dienende, Scheibe von Platin gelegtem Chinin, elektrisirt wurde, bot es Erscheinungen dar, welche sehr verschieden von denen waren, die sich damit darstellten, als es in Berührung mit Morphin und Cinchonin elektrisirt wurde; das Metall bedeckte sich mit einem Häutchen, schien nach einiger Zeit eine Neigung zur butterartigen Consistenz zu erlangen und seine Flüssigkeit war augenscheinlich vermindert. Als man es in ein hohes Glas mit destillirtem Wasser that, so wurde eine eigenthümliche Bewegung auf seiner Oberfläche sichtbar, es entwickelten sich zuletzt einige kleine Gasblasen, und es erlangte, obgleich langsam, sein gewöhnliches Ansehen wieder.

Dieser Versuch lieſs mich anfänglich vermuthen, daſs die Elemente des Chinins gleichsam eine Metallisation erlitten hätten, aber ich konnte mich nicht überzeugen, daſs es durch die Einwirkung des Wassers auf das Kügelchen wieder erzeugt worden wäre, noch konnte ich durch ein anhaltenderes Elektrisiren eine viel gröſsere Wirkung hervorbringen, als schon in den ersten 5 oder 10 Minuten Statt fand.

Aufmerksam auf den Einfluſs, welchen sehr kleine Mengen fremder Stoffe, und vornehmlich fixer Alkalien oder Kalkes bei der Erzeugung einiger dieser Erscheinungen haben könnten, und mich ganz besonders der seltsamen Resultate erinnernd, welche Herr *Herschel* bei seinen Versuchen über diesen Gegenstand

erhalten hatte, wurde es mir wichtig, die absolute Reinheit des angewandten Chinins festzustellen. Ich untersuchte nun dasselbe in dieser Absicht, und fand es vollkommen löslich in starkem Alkohol; in verdünnter Salzsäure aufgelöst zeigte die Auflösung bei der Prüfung mit den gewöhnlichen Reagentien durchaus keine Spur von Kalk, nachdem aber ein Theil obigen Chinins in einem Platintiegel verbrannt und die Asche in Salzsäure aufgelöst worden war, so wurden die Spuren des Kalkes sogleich in letzterer Auflösung erkannt. Ich behandelte das angewandte Morphin und Cinchonin in derselben Art, aber es konnten darin auf keine Weise Spuren von fixen Alkalien oder Kalk entdeckt werden. Ich sehe mich also veranlafst, alle vom Chinin dargebotenen Erscheinungen dem hartnäckigen Anhangen einer sehr geringen Menge Kalkes zuzuschreiben, wovon ich es noch nicht habe befreien können.

Die elektrochemische Zersetzung der Salze der vegetabilischen Alkalien ist sehr charakteristisch, in Folge der schwierigen Auflöslichkeit ihrer Basen. Wenn z. B. eine Auflösung von schwefelsaurem Morphin, Behufs der Zersetzung, zwischen zwei Platten von Platin in den Kreis der *Volta*'ischen Säule gebracht wird, so bedeckt sich, wenn die Auflösung concentrirt ist, die negative Platte alsbald mit einer Kruste von Morphin, welches allmälig in Gestalt von Häutchen abfällt; war die Auflösung mehr verdünnt, so fällt das Morphin in Gestalt einer weifsen Wolke vom negativen Leiter ab.

Mit Auflösungen von schwefelsaurem Cinchonin und Chinin finden *nahe* dieselben Erscheinungen Statt.

In der Voraussetzung, dafs wenn Quecksilber als negativer Leiter in Berührung mit auflöslichen Morphin-, Cinchonin- und Chininsalzen angewandt würde, einige mehr entscheidende Resultate, als die oben erwähnten, erhalten werden dürften, wurde nun der Versuch mit den bezüglichen schwefelsauren Verbindungen dieser Alkalien angestellt, aber es erfolgten keine weiteren Erscheinungen von Metallisation, unter der Bedingung nämlich, dafs die Salze rein waren, indem irgend eine alkalinische, wenn auch sehr geringe Verunreinigung, dieselben zweideutigen Erscheinungen hervorbringt, als im Vorhergehenden mit dem etwas kalkhaltigen Chinin erhalten wurden.

Die Erscheinungen, welche sich bei der elektrochemischen Zersetzung dieser Salze darbieten, führen zu der Frage, wie weit wohl mittelst der Prüfung durch die *Volta*'ische Säule die Basen in dem Opium- und Chinarindenaufgufs enthüllt werden könnten; als diese aber auf gewöhnlichem Wege behandelt wurden, so fand keine deutliche Trennung des schwer löslichen alkalinischen Stoffes Statt, wie man hätte erwarten können, wahrscheinlich in Folge der Mannichfaltigkeit der anwesenden Stoffe. Auch das Strychnin konnte nicht auf diesem Wege aus dem Krähenaugen-Aufgufs abgeschieden werden.

Zur chemischen Kenntnifs der Imponderabilien und der anorganischen Natur.

1. *Neue Beobachtungen und berichtigende Mittheilungen,*

von

J. W. Döbereiner.

I. *Glänzendes Licht beim Verbrennen des Wasserstoffgases unter hohem Drucke.*

Es ist bekannt, dafs das Wasserstoffgas in der atmosphärischen Luft und im Sauerstoffgas unter dem gewöhnlichen Drucke nur mit schwacher, kaum sichtbarer Flamme verbrennt, weil das Product seines Verbrennens gasförmig ist, und dafs diese Flamme erst dann leuchtend wird, wenn man sie mit fein zertheilter, starrer, glühfähiger Materie, wie z. B. mit Platindraht, Zinkoxyd, Kalk, Magnesia u. s. w. in Berührung setzt.

Hy. Davy hat hieraus und aus anderen gleichen und ähnlichen Erscheinungen gefolgert, dafs der Glanz d. h. das intensive Licht jeder Flamme stets durch die Gegenwart glühender starrer Materie, welche während des Verbrennens ausgeschieden oder erzeugt wird, bedingt sey, und dafs gasförmige Stoffe nie bis zum lebhaften Leuchten erhitzt werden können.

Die Ursache dieser entgegengesetzten Erscheinungen liegt in dem verschiedenen Verhalten der Wärme gegen die verschiedenen Arten der Materie; die

elastisch-flüssige und überhaupt jede flüchtige Materie dehnt sich beim Einflusse der Wärme aus und zerstreuet diese, wogegen die starre, feuerfeste Materie der repulsiven Thätigkeit der Wärme entgegenwirkt, diese absorbirt und so sehr verdichtet, daſs sie leuchtend wird.

Wenn nun aber das lebhafte Leuchten der starren Materie das Resultat einer groſsen Anhäufung oder Verdichtung der Wärme ist: so müssen auch die gasförmigen Stoffe, welche beim Verbrennen irgend einer Materie entstehen, bis zum stark leuchtenden Glühen erhitzt werden, wenn die repulsive Thätigkeit der während des Verbrennens erregten Wärme möglichst beschränkt und diese gleichsam comprimirt wird.

Ein recht einfaches und dabei sehr glänzendes Experiment bestätigt die Wahrheit dieses Schlusses.

Verpufft man nämlich reines Knallgas, d. h. eine Mischung von 2 Vol. Wasserstoff- und 1 Vol. Sauerstoffgas in einer starken Glaskugel (von etwa 1 bis 2 Kubikzoll Capacität), welche inwendig *vollkommen trocken* und dabei *luftdicht verschlossen* ist: so verbrennt dasselbe mit so blendendem Lichte, wie der Phosphor in Sauerstoffgas. Und comprimirt man das Knallgas in der Kugel nur bis zum Drucke von 2 Atmosphären: so verbrennt es beim Entzünden mit dem Glanze des Blitzes, so daſs der Raum (das Laboratorium), worin das Experiment gemacht wird, am hellen Tage, wie von dem stärksten Blitz erhellt, und bei Nacht, wie von einem Sonnenblicke beleuchtet wird, wobei Austerschalen, welche mit Schwefel gebrannt worden, zum glänzenden Posphoresciren gebracht werden können. — Ich überlasse es einem Mathematiker, den Druck zu berechnen, welcher das Knallgas im Momente seines Ver-

brennens im geschlossenen Glasraum als weifsglühendes Wassergas ausübt. — Ist die innere Oberfläche der Verpuffungskugel feucht, oder bleibt der Hahn, womit letztere versehen ist, offen: so verbrennt das Knallgas nur mit schwachem Lichte, weil ein Theil der entwickelten Wärme, im ersten Falle, von der Feuchtigkeit absorbirt, und im letzten Falle, durch die plötzliche Ausdehnung des explodirenden Gases zerstreut wird.

Zu diesen instructiven Experimenten eignet sich ganz vorzüglich der von *Singer* in dessen Elementen der Elektricität S. 126 beschriebene und Fig. 30 abgebildete Apparat, welcher zur Erzeugung des Wassers dient. Man lasse den Draht der Verpuffungskugel, durch welchen der elektrische Funke geleitet wird, beweglich machen, (jedoch so, dafs er die Kugel luftdicht schliefst) damit er der Hahnschraube beliebig genähert werden könne, denn ich fand, dafs die Schlagweite des elektrischen Funkens durch Compression des Gases, welches er durchbrechen und entzünden soll, sehr vermindert wird, was wohl eine Folge von dem Umstande ist, dafs mit zunehmendem Drucke der Luft die elektrische Atmosphäre der elektrisirten Körper verringert wird.

Die hier mitgetheilte Thatsache bestimmt mich, nicht das Daseyn starrer glühfähiger Materie, sondern die möglichste Anhäufung oder Verdichtung der Wärme als die Bedingung und Ursache des Lichtglanzes der Flamme zu betrachten, und ich glaube, dafs es nicht zu gewagt sey, diese Ansicht als ein photologisches Dogma auszusprechen.

Ich habe noch nicht nachgesehen, mit welchem Lichtglanze diejenigen Gasarten in jenem Apparate

verbrennen, welche mit dem Sauerstoff permanent elastisch-flüssige Verbindungen bilden. Der Versuch ist gefährlich und fordert Glaskugeln von einer Stärke und von so gleicher Spannung, wie sie nicht leicht erhalten werden können. Glasröhren eignen sich nicht zu einem solchen Versuche, weil sie dem verbrennenden Gase eine zu grofse Oberfläche darbieten und in Folge dieses Umstandes zu viel Wärme absorbiren.

II. *Chemische Thätigkeit des Lichtes und Erzeugung des (neutralen) Humboldtits auf photochemischem Wege.*

Ich habe bereits vor 15 Jahren, nachdem ich die chemische Constitution der Oxalsäure erforscht und diese als eine Verbindung von gleichen Atomen Kohlensäure und Kohlenoxyd erkannt hatte, dargethan, dafs man sich dieser Säure bedienen könne, um die Hyperoxyde, so wie auch die meisten anderen Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff so zu analysiren, dafs die Menge des in denselben enthaltenen Sauerstoffes dem Volumen nach bestimmt werden kann — und zwar mit einer Genauigkeit, wie diese nicht leicht auf irgend eine andere Art zu erreichen möglich ist. Diese grofse Genauigkeit ist bedingt, zunächst durch die Einfachheit des Experiments, und dann durch den Umstand, dafs 1 Atom Oxalsäure mit 1 At. Sauerstoff eine Menge Kohlensäure bildet, deren Volumen genau 4mal so grofs als das Volumen des von der Oxalsäure aufgenommenen Sauerstoffs ist. Man hat diese Thatsache nicht besonders gewürdigt, wahrscheinlich weil die Entdeckung derselben jener Reihe von Versuchen angehörte, womit meine Thätigkeit für die weitere Ausbildung der pneumatischen Chemie begann. Ich erinnere hier an jene Versuche, um damit die Erzäh-

lung von einem Experimente einzuleiten, welches wohl geeignet ist, die Aufmerksamkeit der chemischen Naturforscher, wenn auch nur für einen Augenblick, in Anspruch zu nehmen.

Bekanntlich bildet die Oxalsäure mit dem Eisenoxydul ein fast unauflösliches gelbes Pulver von neutraler Beschaffenheit, und ein basisches Salz, *Humboldtit* genannt, welches im Mineralreiche vorkommt, mit dem Eisenoxyd aber eine, besonders bei einem kleinen Ueberschusse von Säure, sehr leicht auflösliche Zusammensetzung von gelber Farbe. Ich stellte vor Kurzem diese letzte Verbindung dar, um durch Versuche auszumitteln, ob sie in ihrem aufgelösten Zustande lichtbeständig sey, oder ob sie in der Wärme und am Licht auf gleiche Art, wie das purpurrothe oxalsaure Manganoxyd, (welches durch Zusammenreiben des Manganhyperoxyds mit Sauerkleesalz und Wasser an einem dunkeln Orte erhalten wird) zersetzt werde.

Die deſshalb angestellten Versuche gaben folgende interessante Resultate:

Wird die Auflösung des oxalsauren Eisenoxyds an einem dunkeln Ort aufbewahrt, oder viele Stunden lang einer Temperatur von + 100° Cels. ausgesetzt, so erleidet dieselbe keine sinnlich wahrnehmbare Veränderung in ihren physischen Eigenschaften und giebt keine Erscheinung, die man als das Resultat einer elementaren Reaction der mit einander verbundenen polaren Oxyde betrachten könnte.

Setzt man aber die concentrirte oder verdünnte Auflösung des oxalsauren Eisenoxyds (am besten in einer mit einer langen Röhre versehenen Glaskugel) der Einwirkung des Sonnenlichts aus, so gewahrt man sehr

bald ein recht interessantes Phänomen. In der bestrahlten Flüssigkeit entwickeln sich nämlich nach kurzer Zeit unendlich viele kleine Gasblasen, welche in der Flüssigkeitssäule mit zunehmender Geschwindigkeit emporsteigen und so die Erscheinung eines in lebhafter Gährung übergegangenen Zuckersaftes veranlassen. Die Gasentwickelung wird nach und nach lebhafter und sogar stürmisch, wenn man eine auf der Oberfläche rauhe Glasröhre oder ein dünnes Hölzchen in die Flüssigkeit taucht. Letztere selbst kommt dabei in eine auf- und abströmende Bewegung, wird nach und nach grünlich gelb und trübe, und läfst dann „unter fortdauernder Gasentwickelung“ oxalsaures Eisenoxydul in kleinen glänzenden Krystallen von schön citrongelber Farbe fallen. Diese entgegengesetzten Erscheinungen, die Gasentwickelung und die Krystall-Präcipitation, dauern so lange, bis alles oxalsaure Eisenoxyd in Oxydulsalz verwandelt ist, worauf die Flüssigkeit völlig farblos wird und jede innere Bewegung derselben aufhört. — Das entwickelte Gas ist Kohlensäuregas; die Menge desselben beträgt genau so viel, als durch die Verbindung der Oxalsäure mit demjenigen Antheile von Sauerstoff, welcher das Eisenoxydul zu Oxyde macht, gebildet werden kann. *Ein* Doppelatom oxalsaures Eisenoxyd (d. h. $Fe^2O^3 + 3\,CO^3$) zerfällt also unter dem Einflusse des Lichtes in 2 At. oxalsaures Eisenoxydul und 1 At. Kohlensäure, und der ganze Procefs kann daher symbolisch durch die Formel $(Fe^2O^3 + 3\,CO^3) = 2\,(FeO + CO^3) + CO^4$ dargestellt werden.

Die Erscheinungen des beschriebenen Processes *sind analog* denen des Vegetationsprocesses, in wel-

chem die Kohlensäure durch die Thätigkeit des Lichtes bestimmt wird, in starre Materie und Sauerstoffgas zu zerfallen. Das eine Product, das oxalsaure Eisenoxydul, welches in demselben krystallinisch auftritt, erinnert an jenes seltene Fossil, welches den Namen eines Mannes führt, den die ganze Welt als den gröfsten universellen Naturforscher verehrt; und ich möchte es daher neutralen oder *Licht-Humboldtit* nennen.

Will man sich von der Wahrheit des quantitativen Resultates meiner Angabe überzeugen, so löse man 2 Gran chemisch-reines Eisen in *überschüssiger* Salzsäure auf, füge zu der siedenden Auflösung 2 Gran (oder etwas mehr) chlorsaures Kali, damit das Eisenchlorür in Eisenchlorid verwandelt werde, erhitze die braungelbe Flüssigkeit so lange, bis sich keine Spur von Chlor mehr entwickelt, vermische dann dieselbe mit einer Auflösung von 9 Gran Oxalsäurehydrat oder Sauerkleesalz, und setze hierauf die gemischte Flüssigkeit in einer, mit einem Gasleitungsrohre versehenen und mit dem pneumatischen Quecksilberapparate communicirenden Kugelröhre von Glas der Einwirkung des Sonnenlichtes aus. Man wird nun sehr bald die angegebenen Erscheinungen wahrnehmen, eine grofse Menge Kohlensäuregas in den mit Quecksilber gefüllten Recipienten sich ansammeln sehen, und die Flüssigkeit nach einem Zeitraume von 6 bis 10 Stunden völlig entfärbt finden u. s. w. Man erhitze jetzt die entfärbte Flüssigkeit bis zum Sieden, damit alle die in derselben noch aufgelöst enthaltene Kohlensäure in den Recipienten übergetrieben werde und bestimme dann das Volumen des gesammten Kohlensäuregases; dasselbe wird nach geschehener Correction in Beziehung auf

Temperatur, Druck und Tension des mit übergegangenen Wassers, und nach Abzug der (atmosphärischen) Luft des Entwickelungsgefäfses und der Gasleitungsröhre = 2,783 Kubikzoll (1 Kubikzoll = dem Raume von 288 Gr. destillirten Wassers gesetzt und das Gasvolum auf die Temperatur 0 und auf den Barometerstand von 28 par. Zoll reducirt) oder 1,615 Gr. betragen. Da 2 Gran Eisen nach *Berzelius* 0,885 Gr. Sauerstoff aufnehmen, um Oxyd zu werden, und der dritte Theil dieser Sauerstoffmenge nun mit 1,327 Gr. Oxalsäure 1,622 Gr. Kohlensäure bildet, so sieht man, dafs das Experiment ein der Berechnung fast ganz genau entsprechendes Resultat giebt, und dafs daher das angezeigte Verhalten der Oxalsäure gegen Eisenoxyd (am Lichte) benützt werden kann, um die Menge des letztern in einer im Wasser oder in Säuren löslichen Substanz quantitativ zu bestimmen. Diese Methode der Analyse giebt zwar kein genaueres Resultat, als die jüngst von *Berzelius* (vgl. *Poggendorff's* Ann. Bd. 20. S. 541) empfohlene, aber sie ist eleganter als diese und in Beziehung auf die chemische Thätigkeit des Lichtes recht instructiv. Schon das gewöhnliche Tageslicht veranlafst jene elementare Reaction der Oxalsäure und des Eisenoxyds oder Chlorids, aber der Procefs geht nur langsam von Statten. Dieser kann jedoch dadurch beschleunigt werden, dafs man die Flüssigkeit in enge Glasröhren einschliefst, wo dann dieselbe von dem Lichte leichter durchstrahlt und zersetzt wird.

Eine Auflösung von Platinchlorid wird von der Oxalsäure und den Oxalsalzen am Sonnenlichte eben so energisch und mit derselben lebhaften G *wickelung* wie das Eisenoxyd zersetz

kein oxalsaures Platinoxydul, sondern reines metallisches Platin, welches sich auf der innern Oberfläche des Glases in Form einer sich leicht ablösenden und runzelnden metallischen Epidermis absetzt, ausgeschieden wird.

Das Goldchlorid wird ebenfalls von der Oxalsäure am Lichte reducirt, was jedoch, wie zuert *Van Mons* und *Pelletier* gezeigt haben, auch in der Wärme geschieht. Die Reduction vom Lichte bietet aber die schöne Erscheinung einer gleichförmigen Vergoldung der innern Oberfläche des Gases und mit dieser zugleich die schöne meergrüne Färbung des durchgehenden Lichtes dar.

Das oxalsaure Silberoxyd erleidet unter Wasser in der Wärme keine Veränderung, am Sonnenlichte aber zerfällt es partiell in metallisches Silber und Kohlensäure.

Eben so verhält sich der im Wasser aufgelöste Iridiumsalmiak. Wird die braunrothe Auflösung desselben mit Oxalsäure vermischt und damit bis zum Sieden erhitzt, so wird weder die Farbe der Flüssigkeit verändert, noch Kohlensäuregas entwickelt. Setzt man aber das farbige Gemisch dem Sonnenlichte aus, so erfolgt sehr bald eine fast totale Entfärbung desselben; es entwickelt sich Kohlensäuregas, und nach kurzer Zeit scheidet sich, unter fortdauernder Gasentwickelung, metallisches Iridium von grauer Farbe aus.

Ich schliefse aus diesen und vielen anderen gleichen Erscheinungen, dafs die chemische Wirkung des Lichtes nur selten der der Wärme analog, sondern vielmehr ganz eigenthümlich sey; dafs jene in Contraction, diese aber in Expansion der Materie bestehe, und dafs die

reducirende Thätigkeit des Lichtes eine Folge der Contractivkraft des letztern, die das Verbrennen und fast jede chemische Durchdringung begünstigende Wirkung der Wärme aber das Resultat der durch letztere bewirkten Ausdehnung der Materie sey. Die Ursache dieser entgegengesetzten Wirkungen ist unbekannt und man verliert fast alle Hoffnung, sie je zu entdecken, wenn man erwägt, wie leicht das Licht in Wärme und diese in Licht sich verwandelt.

III. *Verhalten des oxalsauren Eisenoxyduls in der Wärme.*

Das in dem beschriebenen Lichtprocesse gebildete Eisenoxalat erleidet weder am Lichte noch in der bis zu + 100° Cels. gesteigerten Wärme irgend eine Veränderung. Setzt man aber dasselbe in einer pyropneumatischen Glasröhre einer höhern Temperatur aus, so entwickelt sich aus ihm zuerst Krystallwasser in Dampfgestalt und dann eine groſse Menge einer elastischen Flüssigkeit; als Rückstand bleibt zuletzt eine grauschwarze pulverige Materie, welche sich nach dem Erkalten an freier Luft entzündet und zu Eisenoxyd verbrennt.

Herr Dr. *Magnus* betrachtet die elastische Flüssigkeit, welche bei der, durch die *gelindere Hitze* bewirkten, Zersetzung des oxalsauren Eisenoxyduls auftritt, als *reine Kohlensäure* und den pyrophorischen Rückstand als *metallisches Eisen.* Ich fand bei oft wiederholten Versuchen erstere stets aus Kohlensäure- und Kohlenoxydgas, meistens in den Verhältnisse von 3 : 2 dem Volumen nach, und letztere aus Eisenoxydul, Eisenoxyd und Kohleneisen zusammengesetzt, und vermuthe daher, daſs Herr Dr. *Magnus* die chemische

Natur dieser zwei Producte von der Zersetzung des genannten Salzes nicht empyrisch erforscht, sondern blos aus der pyrophorischen Eigenschaft des Rückstandes erschlossen habe.

Da diese Angabe des Herrn Dr. *Magnus* bereits in *Berzelius's* Lehrbuch der Chemie übergegangen ist, so wird dieselbe wohl kaum noch berichtigt werden können. Ich will jedoch die Erscheinungen der Zersetzung des genannten Oxalats, wie dieselben sich in mehreren Versuchen mir dargeboten haben, näher angeben.

Erhitzt man 5 Gr. staubig trockenes oxalsaures Eisenoxydul gelinde in einer mit einem Gasleitungsrohre versehenen kleinen Glasröhre, so entwickelt sich in den ersten Minuten blos Wasserdampf, dessen Menge im Mittel von mehreren Versuchen 1,08 Gr. beträgt. Dann erfolgt bei fortgesetztem und stärkern Erhitzen eine völlig farblose elastische Flüssigkeit, deren corrigirte Volummenge am Ende des Processes 3,94 Kub.-Z beträgt. Dieselbe besteht aus 2,34 Kub.-Z. Kohlensäure und 1,60 Kub.-Z. Kohlenoxydgas und wiegt im Ganzen, nach der Berechnung, 1,958 Gran. Als Rückstand bleibt eine schwarzgraue pyrophorische pulverige Masse, welche 1,94 bis 1,97 Gran wiegt. Bringt man dieselbe unter eine mit Sauerstoffgas gefüllte Glasglocke, so entzündet sie sich augenblicklich und verbrennt mit lebhaftem Glanze zu rothem Eisenoxyd, wobei aber zugleich immer etwas (etwa 0,125 Kub.-Zoll) Kohlensäuregas entsteht. Das Auftreten dieses Gases hatte ich erwartet, denn ich fand bei einer vorangegangenen Analyse der pyrophorischen Masse, dafs dieselbe aus Eisenoxydul, Eisenoxyd

und Kohlenstoffeisen zusammengesetzt ist, und dafs sie bei einer starken Glühhitze etwas Kohlenoxydgas ausgiebt, wodurch eine Verbindung von metallischem Eisen und Eisenoxydul gebildet wird. Das Kohlenstoffeisen entsteht wahrscheinlich dadurch, dafs ein Theil Eisenoxydul von dem Kohlenoxydgase reducirt und dann von einem andern Theile dieses Gases mit Kohlenstoff begabt wird, (wie diefs bei der Bereitung des Brennstahls geschieht) so dafs der in diesem Processe chemisch thätige Theil des Kohlenoxydgases, theils durch Aufnahme von Sauerstoff, theils durch Abtretung von Kohlenstoff, in Kohlensäure verwandelt, und dadurch diese vermehrt, das Kohlenoxydgas aber vermindert wird.

Man sieht hieraus, dafs das oxalsaure Eisenoxydul sich in hoher Temperatur ganz anders verhält, als das Oxalat des Kobalt- oder Nickeloxydes, von welchem ich früher gezeigt habe, dafs es beim Erhitzen in Kohlensäure (Wasser) und Metall zerfällt, während die Oxalsäure das Eisenoxydul nicht vollständig zu reduciren vermag. Schon der Umstand, dafs bei der pyrochemischen Zersetzung des kohlensauren Eisenoxyduls $\frac{1}{3}$ der Kohlensäure zu Kohlenoxydgas reducirt und das Eisenoxydul in Oxyduloxyd verwandelt wird, deutet an, dafs die Affinität des Eisens zum Sauerstoffe gröfser sey, als die des Kohlenstoffs, nämlich bei der zu dieser Zersetzung erforderlichen Temperatur, und anderweite Erfahrung lehrt, dafs die Affinität des Kohlenstoffs zum Sauerstoff nur in starker Glühhitze über die des Eisens siegt.

Das bei der Temperatur + 100° Cels. getrocknete oxalsaure Eisenoxydul hat dieselbe chemische Consti-

tution, wie das oxalsaure Kobalt- und Nickeloxyd, d. h. es besteht, nach meiner Analyse, aus 1 At. Eisenoxydul, 1 At. Säure und 2 At. Wasser. Wäre die Oxalsäure im Stande, das Eisenoxydul vollkommen zu reduciren, so müfsten 5 Gr. dieses Salzes bei der pyrochemischen Zersetzung 1,516 Gr. metallisches Eisen und 4,26 Kub.-Z. Kohlensäuregas liefern.

Man wird mich nicht für unbescheiden und arrogant halten, wenn ich hier bemerke, dafs ich die wichtigsten chemischen Verhältnisse der Oxalsäure und der Verbindungen der letztern gründlich studirt habe, und dafs ich mich daher für berechtigt halte, die diesem Gegenstande gewidmeten Arbeiten Anderer zu beurtheilen. Die Wissenschaft selbst gestattet und fordert dieses, verlangt aber auch, dafs man sich dabei ihrer würdig benehme, d. h. dafs man *wahr* und *human* sey. Sollte ich diese Pflicht, die man leider abusive Tugend nennt, in den vorstehenden Bemerkungen nicht ganz erfüllt haben, so möge Herr Dr. *Magnus*, den ich hiermit freundlichst grüfse, mir seine Verzeihung werden lassen.

IV. *Pflanzenapatit* oder *Pseudosolanin*.

Ich habe versucht, das Solanin nach *Spatzier's* Methode (vgl. S. 311 des vorigen Bandes) aus dem (zufällig mit Wasser verdünnten) geklärten Kartoffelsafte darzustellen, erhielt aber, statt jener Pflanzenbasis, eine in kleinen farblosen durchsichtigen Prismen krystallisirte Substanz, welche beim Erhitzen in ihrem völlig trockenen Zustande nicht schmilzt, aber eine grofse Menge Wasser und Ammoniak ausgiebt, und zuletzt 45 pC. einer nicht einzuäschernden kohligen Masse hin-

terläfst. Diese Masse besteht aus phosphorsaurer Magnesia, vermengt mit einer sehr geringen Menge höchst fein zertheilter Kohle. Sie wird beim Glühen mit Kalium fast ganz reducirt, so dafs Phosphorkalium, Kali und Magnesium gebildet werden, welches letztere sich, nebst dem überschüssigen Kalium, durch Behandlung der geglüheten Masse mit erhitztem Quecksilber auflösen und durch Digestion des dadurch gebildeten, beim Erkalten erstarrenden, Amalgams mit Wasser als Magnesia darstellen läfst. Die mit Quecksilber behandelte rückständige Masse entwickelt beim Befeuchten mit Wasser Phosphorwasserstoffgas, welches sich an der Luft entzündet und den bekannten eigenthümlich riechenden Dampf bildet.

Die für Solanin gehaltene krystallinische Substanz löst sich weder in Wasser, noch in Alkohol, und auch nicht, oder doch nur höchst unvollständig, in Essigsäure, wohl aber, und zwar sehr leicht, in verdünnter Salpetersäure auf. Die Auflösung wird nicht von Oxalsäure, aber von Ammoniak weifs, und, wenn sie mit ein wenig Ammoniak blos abgestumpft worden, von salpetersaurem Silberoxyd gelb gefällt.

Aus diesen wenigen Versuchen geht hervor, dafs das krystallinische Kartoffelpräcipitat eine Art von Apatit sey, bestehend aus Magnesia, Ammoniak, Phosphorsäure, Wasser und einer organischen Materie von nicht erkannter Natur.

V. *Quantitative Bestimmung des Kalkes auf mikrochemischem Wege.*

Wenn die Menge des bei der Analyse eines Mineralwassers gewonnenen oxalsauren Kalkes zu klein

ist, um auf einem Filter gesammelt und nach dem Trocknen sicher gewogen werden können, so bestimme ich die Quantität des darin enthaltenen Kalks auf folgende Art. Ich spüle den Niederschlag, nach sorgfältigem Abwaschen, mit etwas destillirtem Wasser in eine kleine Glaskugel, füge demselben etwas Manganhyperoxyd, welches frei von jeder kohlensauren Substanz ist, und einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure hinzu, verbinde dann die Glaskugel luftdicht mit einer Gasleitungsröhre, leite das äufsere Ende dieser unter eine, mit Quecksilber gefüllte, graduirte Glasröhre, und erhitze hierauf den Inhalt der Glaskugel anfangs schwach, und zuletzt, wenn die bald eintretende Bildung und Entwickelung von Kohlensäure schwächer wird, bis zum Sieden, welches ich so lange fortsetze, bis in den Recipienten keine Gasblasen, sondern blos Wasserdämpfe übergehen. Ich bestimme hierauf zuerst das Volum der ganzen Menge des übergegangenen (aus atmosphärischer Luft und Kohlensäure bestehenden) Gases, und dann, nach geschehener Reduction desselben auf die Temperatur 0 und den Druck von 28 par. Zoll Quecksilberhöhe, des der Kohlensäure auf die bekannte Art. Aus dem Volum der Kohlensäure berechne ich nun die Menge des in dem zersetzten Oxalat enthaltenen Kalkes. Da 1 Gr. dieser Basis eine Menge Oxalsäure aufnimmt, welche bei der Oxydation (durch den Sauerstoff des Manganhyperoxyds) 2,66 corrigirte Kub.-Z. (1 Kub.-Z. = dem Raume von 288 Gr. destillirten Wassers) Kohlensäuregas bildet: so entspricht 1 Kub.-Z. dieses Gases nahe 0,375... Gr. Kalk, und man kann mithin auf diese Art fast die kleinsten Mengen des letztern bestimmen.

Auf gleiche Weise kann man jedes andere neutrale Oxalat behandeln, wenn man die Absicht hat, die Menge seiner Basis oder die seiner Säure auf dem mikrochemisch-pneumatischen Wege zu bestimmen. Man hat dabei blos darauf zu sehen: 1) daſs es nicht an der zur Oxydation der Oxalsäure erforderlichen Menge Hyperoxydes fehle, und 2) daſs die Schwefelsäure, welche dazu dient, die Oxalsäure in Freiheit zu setzen und die Basis des Oxalats, so wie das durch die Reaction der Oxalsäure auf das Hyperoxyd gebildete Manganoxydul aufzunehmen, in geringem Ueberschusse vorhanden sey. Daſs man bei der Bestimmung des Volums der gebildeten Kohlensäure nicht blos die Temperatur und den Druck, sondern auch die Tension des mit übergegangenen Wassers in Anschlag bringen muſs, versteht sich von selbst.

VI. *Erregung der Elektricität.*

Die *Nathusius*'ischen Porcellanröhren werden nicht blos beim Reiben mit Seidenzeug, sondern auch, wenn die Luft trocken ist, beim Reiben mit jeder andern organischen Materie, besonders mit Druckpapier, im hohen Grad elektrisch.

Der Einfluſs des hygroskopischen Zustandes der Luft auf die Erregung der Elektricität ist längst und allgemein bekannt. Am deutlichsten äuſsert sich derselbe beim Elektrisiren des Caoutchoucs. Dehnt man nämlich ein 4 bis 5 Zoll langes und etwa $\frac{1}{2}$ Zoll breites Stück desselben einige Male rasch aus und läſst es nach jedesmaliger Ausdehnung schnellend zusammenziehen so wird es bei trockner Luft so stark elektrisch, daſs es kleine leichte Körper, z. B. Papierschnitzel, aus ei-

ner Entfernung von 1 Zoll und darüber anzieht, und die Goldblättchen eines Elektrometers bis an die Glaswand abstöſst. Unternimmt man aber das Experiment bei feuchter Luft, so muſs man diese mechanische Behandlung des Caoutchoucs wenigstens 20 bis 30mal wiederholen, ehe man deutliche Zeichen von erregter Elektricität wahrnimmt.

Ich habe sehr oft wahrgenommen, daſs Menschen, welche im Winter bei strenger Kälte aus dem Freien in ein geheitztes Zimmer kamen, auffallend den Geruch nach Phosphor, oder den einer elektrischen Atmosphäre verbreiten. Sollte bei diesem raschen Wechsel der Temperatur, dem zunächst die Kleider ausgesetzt sind, auch Elektricität erregt werden? oder ist dieser Geruch, seiner Ursache nach, ein Analogon von dem eigenthümlichen aber nicht unangenehmen Geruche, den frisch gewaschenes und an freier Luft getrocknetes Leinenzeug besitzt? Ich erinnere mich nicht, daſs je ein Chemiker nach der Ursache des letztern geforscht hätte, und mache daher auf diesen Gegenstand aufmerksam, wünschend, daſs ein geschickter Experimentator Gelegenheit nehmen möge, denselben in Untersuchung zu ziehen. Die Ursache jenes Geruchs ist wahrscheinlich auch die Ursache des Schmerzes, den das duftende Leinenzeug auf gewissen Wunden hervorbringt.

---

2. *Chemische Untersuchung einiger sogenannten Guhren vom Thüringer Walde,*

von

Otto Linné Erdmann,

Professor der technischen Chemie zu Leipzig.

Im vorigen Jahre hatte ich Gelegenheit, die dem Herrn Kammerrath *Frege* zu Leipzig zugehörigen Vitriol- und Alaunwerke in der Gegend von Saalfeld, so wie die Alaunschieferbrüche, welche diesen Werken das Material liefern, durch besondere Vergünstigung des Herrn Besitzers, genauer kennen zu lernen.

Beim Besuche des durch Stollenbau betriebenen Vitriolschieferbruches zu Garnsdorf zogen besonders einige aus dem Gebirge hervorgedrungene sogenannte Guhren meine Aufmerksamkeit auf sich, die sich ganz abweichend zeigten von der unter gleichen Verhältnissen im benachbarten Alaunschieferbruche zu Wezelstein vorkommenden sogenannten Bergbutter*).

Die eine dieser Bildungen ist undurchsichtig und von gelblicher Farbe, sie erscheint äufserst häufig und hängt in sehr mürben zapfenförmigen, mehrere Zoll langen Gestalten fast überall von der Decke des Stollen herab, wo sie sich, ganz nach Art des Tropfsteins in den Kalkhöhlen, aus den niedertropfenden Grubenwässern absetzt. An manchen Stellen bildete sie bereits sehr grofse, mehrere Zoll dicke Stalaktiten, jedoch von so mürber Beschaffenheit, dafs sie von den niederfallenden Wassertropfen beständig wieder zerstört wurden. Auch befand sich in dem ablaufenden Grubenwasser ein starker Bodensatz aus derselben Substanz bestehend, welche die Stalaktiten bildete.

*) Vgl. Jahrb. d. Ch. u. Ph. Bd. IX. S. 417.

An anderen Stellen der Grube kommt, jedoch weit sparsamer, ein noch ausgezeichneteres Gebilde von schön grüner Farbe und vollkommener Durchsichtigkeit vor, das hier und da in ganz weichen, einem dicken Syrup ähnlichen Tropfen an dem Gesteine hing, deren ich mehrere auf Papier aufkleben konnte und so mit mir nahm. Am gewöhnlichsten fand sich aber diese merkwürdige Substanz bereits in mehr oder weniger verhärtetem Zustande.

Aufserdem fanden sich auch hin und wieder weifsliche schleimähnliche Aussonderungen, die jedoch beim Trocknen so wenig festen Rückstand hinterliefsen, dafs ich, wegen zu geringer Menge des Materials, keine Untersuchung desselben anstellen konnte. Endlich beobachtete ich noch in sehr geringer Menge eine blaugrüngefärbte undurchsichtige Guhr, von welcher ich jedoch ebenfalls zu wenig erlangen konnte, als dafs sie hätte untersucht werden können.

Die beiden zuerst genannten Körper zeigten sich auch nach dem Trocknen ganz verschieden. Die gelbe Substanz schrumpfte nur wenig zusammen, wurde aber rissig, so dafs die Stalaktiten bei der leisesten Berührung zu Pulver oder zu rindenförmigen Stücken zerfielen. Die grüne Masse trocknete allmälig, unter beträchtlicher Volumverminderung, aber mit Beibehaltung ihrer Form, zu einer festen, fast hornartigen Masse aus, ohne dabei von ihrer Farbe und Durchsichtigkeit bedeutend zu verlieren.

Aus der gemeinsamen Entstehung beider Körper unter denselben Umständen, der zu Folge beide Substanzen oft sogar mit einander gemengt vorkamen, liefs sich erwarten, dafs sie eine ähnliche Zusammen-

setzung besitzen möchten, eine Voraussetzung, welche durch die Untersuchung bis zu einem gewissen Grade bestätigt wurde.

Da diese Mineralproducte meines Wissens von den Mineralogen noch nicht beobachtet worden waren, so sandte ich Proben von beiden an Herrn Professor Dr. *Breithaupt* mit der Bitte, um eine mineralogische Beschreibung derselben. Er hatte die Güte mir darüber im Wesentlichen Folgendes mitzutheilen:

„Das grüne Mineral habe ich schon gekannt, und es ist wirklich ganz zufällig, dafs ich es noch nicht seinen Charakteren nach bekannt gemacht. Ich hatte ihm den Namen *Pissophan* zugedacht u. s. w. Allein so schön und ausgezeichnet, als die erhaltenen Pröbchen sind, habe ich doch den Pissophan noch nicht gesehen. Er ist so klar und hochfarbig wie ein edler Chrysolith, oder wie der edle Obsidian von Moldauthein. Den Namen Pissophan hatte ich gewählt, weil ich das Mineral zum Theil, in einem sich härtenden Zustande, so kleberig wie ein Harz fand, und weil es sich, mit allen Guhren gemeinsam, an den Felswänden gerade so bildet, wie die Harze an den Baumstämmen. Streicht man das Mineral auf der Feile, so zeigt es eine gewisse Zähigkeit wie Harz.“

„Bei zweimaliger Anwesenheit in den Alaunschieferbrüchen zu Reichenbach im Voigtlande fand ich jedesmal dieses Mineral. Das letztemal sah ich's zum Theil in dem kleberigen Zustande, von welchem ich oben sprach, der sich seitdem an den Stücken merklich verloren hat. Dafs es aber noch entsteht, beweist die ganze Art des Vorkommens. Unsere bergakademische Sammlung hat ein Stück, welches Bruchstücke

von Alaunschiefer durch Pissophan verkittet zeigt. Es kommt dabei ein anderes trübes Mineral vor, glanzlos, blassgrün und von dem spec. Gew. = 1,860, welches jedoch kein reines Gebilde zu seyn scheint.*) Ingleichen findet sich dabei eine Art Steinmark."

„Das von Ihnen entdeckte Vorkommen ist bei weitem das Ausgezeichnetere."

„Der Pissophan gehört zu den opalartigen Gebilden, die sich wie Gallerten erzeugen, und wegen seiner Weichheit muſs man ihn in die Ordnung der *Porodine*, die man auch *Guhren* nennen könnte, rechnen."

„Er zeigt Glasglanz, der sich kaum ein wenig zum Fettglanz neigt, übrigens zum Theile so lebhaft wie bei Obsidian ist.

Sehr ausgezeichnet sind die Farben, besonders die pistaciengrüne, auſser der noch spargel- und olivengrün vorkommt.

Das Strichpulver ist weiſs.

Vollkommen durchsichtig bis durchscheinend.

Gestalten: nierenförmig, rindenförmig mit glatter Oberfläche.

Der Bruch ist deutlich muschelig.

Härte = 2 bis $2\frac{1}{2}$. Auf der Feile ist eine Art Zähigkeit zu bemerken.

Wenig milde bis etwas spröde.

Sehr leicht zersprengbar.

Das spec. Gewicht = 1,922 der Abänderung von Reichenbach im Voigtlande,
1,977 der Abänderung von Garnsdorf bei Saalfeld.

Erleidet im Wasser keine Veränderung, als daſs er in gröbliche, scharfkantige Bruchstücke zerfällt."

„Weit weniger ausgezeichnet ist das andere Mineral. Daran ist eigentlich ein zweifacher Zustand zu erkennen. Ein Theil hat ganz das Ansehen von Eisensinter (Kolophoneisenerz), besitzt dieselbe braune Farbe

*) Vielleicht dasselbe, welches sich auch zu Garnsdorf mit dem Pissophan findet. E.

und Glanz mit muscheligem Bruche. Von diesem hatte ich zu wenig, um es näher untersuchen zu können." *)

„Der andere Zustand ist ein so unvollkommener, dafs sich mineralogisch nicht viel davon sagen läfst."

„Matt.

Farbe und Strich blafs gelblichgrau bis fast gelblichweifs.

Rindenförmige Gestalten, die eine Art krummschaliger Zusammensetzung zeigen, übrigens von ganz mürber Beschaffenheit.

Der Bruch ist erdig.

Härte = 1 bis $1\frac{1}{2}$.

Milde.

Spec. Gewicht = 1,800. Wahrscheinlich aber etwas höher; denn die lockere Beschaffenheit des Körpers gestattet kein genaues Resultat.

Saugt begierig Wasser ein und erweicht sich dadurch etwas, ohne zu zerfallen.

Dieses Mineral ist auch dem weifsen Eisensinter ähnlich, welchen *Kersten* analysirt hat."

Analyse des Pissophans von Garnsdorf.

Ausgesuchte Stücke von pistaciengrünem Pissophan gaben zerrieben ein grünlichweifses Pulver. Im Kölbchen erhitzt gab dasselbe anfangs alkalisch reagirendes Wasser, bei Rothglühhitze entwickelten sich saure Dämpfe daraus. Dabei nimmt das Mineral eine bräunlich gelbe Farbe an.

In der Zange vor dem Löthrohr erhitzt wird es schwarz. Mit den Flüssen giebt es Eisenreaction, und mit Soda im Reductionsfeuer behandelt und dann auf befeuchtetes Silberblech gebracht Schwefelreaction.

Im Wasser ist dasselbe gröfstentheils unlöslich, doch ertheilt es demselben einen Alaungeschmack.

*) Diese Substanz scheint ganz mit dem grünen Pissophan übereinzukommen, ich besitze Stücke der gelben Stalaktiten, an welchen grüner und brauner Pissophan sich befindet, die deutlich in einander übergehen. *E.*

In Salzsäure löst es sich leicht zur gelbbraunen Flüssigkeit auf.

Versuche auf nassem Wege zeigten als Bestandtheile des Pissophans Eisen, Thonerde und Schwefelsäure.

Um zu entscheiden, auf welcher Oxydationsstufe sich das darin enthaltene Eisen befinden möge, wurde ein Theil in Salzsäure gelöst und die Auflösung mit Goldchlorid zusammengebracht; es zeigte sich keine Goldreduction. Auch entbanden sich beim Erwärmen der Auflösung mit Salpetersäure keine rothen Dämpfe, und auch als das Mineral bei abgesperrter Luft erhitzt wurde, nahm es sofort eine braungelbe Farbe an. Beweise genug, daſs das Eisen nur als Oxyd in der Verbindung enthalten seyn könne.

Da man aus der grünen Farbe der eisenhaltigen Mineralien gewöhnlich auf einen Gehalt derselben an Oxydul zu schlieſsen pflegt, so scheint dieser Umstand bei der ausgezeichnet schön grünen Farbe des Pissophans beachtungswerth.

Um den Wassergehalt des Minerals im lufttrocknen Zustande zu bestimmen, wurde dasselbe im Platintiegel ganz gelinde geglüht, es blieb ein braungelbes Pulver zurück. Spätere Versuche zeigten mir indeſs, daſs schon durch anhaltendes Erhitzen bis zu 100°, und etwas darüber, das Wasser vollständig ausgetrieben werden könne, wobei man sicher geht, daſs nicht zugleich Schwefelsäure verjagt wird.

Die vom Wasser befreite Masse wurde in Salzsäure gelöst, die Auflösung von einer geringen Menge eines grauen unauflöslichen Pulvers abfiltrirt, das sich vor dem Löthrohre wie unreine Kieselsäure verhielt

und als eingemengte Bergart angenommen wurde. Die abfiltrirte Auflösung wurde mit Ammoniak im Ueberschusse versetzt, der entstandene gelblichweiſse Niederschlag von Neuem in Salzsäure gelöst, die Auflösung mit Aetzkali gekocht, das Eisenoxyd abfiltrirt, von Neuem aufgelöst und mit Ammoniak gefällt, um es vollständiger aussüſsen zu können, und die Thonerde endlich, nach Ansäuren der Auflösung, mit kohlensaurem Ammoniak gefällt.

Die vom Niederschlage der Thonerde und des Eisenoxyds abfiltrirte Flüssigkeit wurde angesäuert und mit Chlorbaryum die Schwefelsäure bestimmt.

Ich habe die Analyse auf diese Art zweimal mit Stücken von verschiedenen Stellen der Grube wiederholt und dabei folgende übereinstimmende Resultate erhalten:

	I.	II.
Schwefelsäure „	12,700	12,487
Thonerde „	35,155	35,301
Eisenoxyd „	9,738	9,799
Wasser „	41,690	41,700
Bergart und Verlust	0,717	0,709
	100,000	100,000

Dieses Mineral besteht demnach, im Mittel aus beiden Versuchen, in 100 Theilen aus:

Schwefelsäure „	12,593
Thonerde „	35,228
Eisenoxyd „	9,769
Wasser „	41,695
Bergart und Verlust	0,715
	100,000

Diese Zusammensetzung entspricht ziemlich nahe der Formel:

$$\left.\begin{matrix}\dddot{A}l^5 \\ \dddot{F}^5\end{matrix}\right\} \dddot{S}^2 + 15\ \dot{H}\text{*)}$$

*) Vgl. die Anmerkung am Schlusse der Abhandlung. *D. H.*

Analyse der ockerigen Stalaktiten von Garnsdorf.

Zur Analyse dieser Guhr wurden die reinsten, ganz von dem braunen, damit vorkommenden Pissophan freien Stücke ausgelesen.

Vorläufige Versuche zeigten, dafs das Mineral dieselben Bestandtheile wie der Pissophan, nur in anderen Verhältnissen enthalte.

Vor dem Löthrohre verhielt es sich ganz dem Pissophan gleich.

Im Kölbchen entwickelt es ebenfalls wie jener anfangs alkalisch, dann sauer reagirendes Wasser und nimmt eine braunrothe Farbe an.

Im Wasser zeigt es sich gleich wenig löslich als der Pissophan, ertheilt demselben jedoch einen schwachen Vitriolgeschmack.

Die Analyse wurde ganz auf dieselbe Weise, wie die des Pissophans, angestellt; nur konnte der Wassergehalt durch bloses Trocknen nicht vollständig entfernt werden, wozu schwache Glühhitze erforderlich war.

Die Analyse gab:

Schwefelsäure	„	11,899
Thonerde	„	6,799
Eisenoxyd	„	40,060
Wasser	„	40,131.
Bergart und Verlust		1,111
		100,000

Dieses Verhältnifs entspricht der Formel:

$$\left.\begin{array}{l}\ddot{Al}^2\\ \ddot{F}^2\end{array}\right\} \dddot{S} + 15\dot{H}$$

Anmerkung. — Bei den ebenangegebenen Formeln für die Zusammensetzung der hier besprochenen Mineralien müssen nothwendig Rechnungs- oder Schreibfehler untergelaufen seyn; denn bei Zugrundelegung von *Berzelius's* neue-

ren stöchiometrischen Zahlen müſste, streng genommen, der Pissophan die Formel

$$\left.\begin{matrix}\dddot{\text{Al}}^{5\frac{1}{2}} \\ \dddot{\text{Fe}}\end{matrix}\right\} \dddot{S}^{2\frac{1}{2}} + \dot{H}^{37}$$

und das anderere Mineral die Formel

$$\left.\begin{matrix}\dddot{\text{Al}} \\ \dddot{\text{Fe}}^{4}\end{matrix}\right\} \dddot{S}^{2\frac{1}{3}} + \dot{H}^{35\frac{1}{2}}$$

erhalten, indem der Sauerstoffgehalt der Schwefelsäure und Thonerde, des Eisenoxydes und Wassers sich nahe verhalten: im *ersteren*, wie 7,5 : 16,5 : 3 : 37; und im *zweiten* wie 7 : 3 : 12 : 35,5. Das einfachste Zusammensetzungs-Verhältniſs, welches sich mit Rücksicht auf den Isomorphismus der Thonerde und des Eisenoxydes (vom Wassergehalt abgesehen) für beide Fossile gemeinschaftlich aufstellen lieſse, würde seyn $\dddot{R}^{8}\ \dddot{S}^{3}$; wo $\dddot{R}$ sowohl Eisenoxyd als Thonerde, oder beide in wechselnden Verhältnissen, bedeutet. Auch $\dddot{R}^{2}\ \dddot{S} + \dot{H}^{18}$ oder vielmehr $\dddot{R}^{5}\ \dddot{S}^{2} + \dot{H}^{36}$ entsprechen den Resultaten der Analysen noch so ziemlich, und diese letzteren Formeln hat der Herr Verfasser wohl auch im Sinne gehabt. Zusammengesetztere Formeln würden sich mehrere entwickeln lassen; z. B. für den Pissophan: $(\dddot{A}^{10}\ \dddot{S}^{4} + \dddot{F}^{2}\ \dddot{S}) + \dot{H}^{72}$, und für das andere Mineral: $(\dddot{A}\ \dddot{S} + \dddot{Fe}^{4}\ \dddot{S}) + \dot{H}^{36}$. Auch die Formel $(\dddot{A}^{4}\ \dddot{S} + \dddot{Fe}\ \dddot{S}) + \dot{H}^{30}$ würde sich für den Pissophan vertheidigen lassen. Immer ist als specifischer Charakter dieser Guhren deren chemische Zusammensetzung aus (hier basisch) schwefelsaurer Thonerde und (basisch) schwefelsaurem Eisenoxyde zu betrachten, und auch in so fern sind sie mit dem Allophan zu vergleichen, in welchem die Stelle der Schwefelsäure durch die damit isomorphe Kieselerde vertreten wird. „Es freuet mich sehr," bemerkt Hr. Prof. *Breithaupt* in dieser Beziehung nämlich in einem seiner letzten Briefe an den Unterzeichneten, „daſs dieses schöne Mineral nun auch seinen Chemiker gefunden hat. In der Art, wie der Allophan durch glasiges Ansehen ausgezeichnet ist, erscheint der Pissophan durch ein harzähnliches Ansehen charakterisirt. Herr *Zippe* führt einen Allophan aus dem Alaunschiefer von Chottina im Pilsener Kreise an. Sollte das nicht auch Pissophan seyn?" — Von den durch *Klaproth* und den Gebrüdern *Brandes* untersuchten sogenannten Bergbuttern (a. a. O.) unterscheiden sich diese Mineralien fast nur durch die Einfachheit ihrer Zusammensetzung und ihren geringen Säuregehalt; ja sie können wohl sogar durch Auslangung aus jenen entstehen. Auch scheint ein Theil des Wassergehaltes als zufällig und nicht zur chemischen Constitution dieser Fossile gehörig betrachtet werden zu müssen.

Schw.-Sdl.

---

3. *Bemerkungen über die Mineralquellen zu Meinberg,*

von

Rudolph Brandes.

(Schreiben an den Professor Dr. *Schweigger-Seidel.*)

Die Gegend von *Meinberg*, dem bekannten 2 Stunden von Detmold entfernten Badeorte, gehört, wie die Untersuchungen *Hoffmann's* und *Hausmann's* ergeben, zu den interessantesten Parthien des Teutoburger Waldes. Seit geraumer Zeit bin ich mit den Analysen der Mineralquellen zu Meinberg beschäftigt, und bei dieser Gelegenheit habe ich mehrere Excursionen in die benachbarten Gebirge in Gesellschaft meines Bruders Wilhelm, Gradir-Inspector an der Saline zu Salzuffeln, unternommen, und nicht nur die Beobachtungen *Hoffmann's* über diesen Theil unseres merkwürdigen Gebirges bestätigt gefunden, sondern auch die Ansichten, welche dieser ausgezeichnete Gebirgsforscher darüber vorgelegt hat, scheinen mir so klar, daſs man sagen kann, sie seyen unmittelbar aus der Natur selbst geschöpft.

Drei merkwürdige Phänomene sind es, welche die Aufmerksamkeit des Forschers hier fesseln. Nämlich 1) die Gebirgsbildung selbst, 2) die Verschiedenartigkeit der Mineralwässer, welche hier auftreten, 3) die Exhalationen von Kohlensäure. Ich werde nur von der zunächst gelegenen Umgebung Meinbergs sprechen. Ein sehr anschauliches Bild darüber erhält man, wenn man von Meinberg nach dem Bellenberge wandert. Das nächste Terrain um Meinberg besteht aus Keuper, dessen Mergel mit Sandsteinparthien eine so groſse Ausdehnung erreichen und bis zum Gipfel des Köterberges, des höchsten Gebirgspuncts unserer Ge-

gend, liegen, durchbrochen mit bedeutenden Muschelkalkmassen. Der Bellenberg ist eine solche Muschelkalkmasse, die sich südwestlich von Meinberg zu einer bedeutenden Höhe erhebt. Nach Westen liegen Hügel von buntem Mergel daran; nach Süden ist er abschüssig in das Thal von Vinsbeck, und an der anderen Thalseite steigt der Muschelkalk wieder an. Im Thale von Vinsbeck selbst ragt ein Keil von buntem Sandstein heraus, aber auf eine unbedeutende Erstreckung. Hier finden sich Mineralquellen, die reich an Kohlensäure sind. Sie haben fast ihr gleiches Volumen an kohlensaurem Gase, setzen etwas Eisenocker ab, scheinen aber wenig auflösliche Salze zu erhalten, so weit ich nach vorläufigen Versuchen urtheilen kann. Ich werde diese Quellen noch im Laufe dieses Sommers einer genauen Analyse unterwerfen; sollten sie in therapeutischer Hinsicht auch weniger in Betracht kommen, so werden sie doch in geognostischer Hinsicht Aufmerksamkeit verdienen, wie denn überhaupt das Studium der Mineralwässer für die Geognosie immer mehr an Bedeutung gewinnen dürfte. Südöstlich vom Bellenberg, im Thale der Emmer, findet sich, zwischen Schieder und Wöbbel, eine Kochsalzquelle. Das Wasser dieser Quelle ist später als ein muriatisches Wasser in Gebrauch gezogen worden. Es enthält zwar schwefelsaures Natron und eine geringe Menge Chlormagnium; auf der anderen Seite aber dürfte der Kochsalzgehalt zu grofs seyn, um dasselbe als Trinkwasser für Kranke zu benützen. In dieser Quelle habe ich auch eine Spur von Lithion gefunden, schwefelsauren Strontian und Jodmagnium; aber Brom habe ich darin nicht entdecken können, welches mir um so mehr auf-

fällt, da das Wasser dieser Quelle mit der Soolquelle zu Pyrmont sonst Aehnlichkeit zeigt, obwohl es noch weniger Kochsalz führt als die Pyrmonter Soole. Die Salzquelle bei Schieder führt ebenfalls viel kohlensaures Gas. Am Bellenberge selbst, am nordwestlichen Abhange desselben, an der Scheide zwischen Keuper und Muskelkalk, findet sich eine Quelle, auf dem Hofe des Meiers zum Bellenberge, die den Blick des Forschers auf sich zieht. Man sieht darin eine häufige Entwickelung von kohlensaurem Gase; nicht nur aber aus dieser Quelle, sondern auch in einem nahe dabei liegenden Sumpfe bemerkt man ein sehr häufiges Aufsteigen von kohlensauren Gasblasen. Dieser interessante Punct ist auch den Beobachtungen *Hoffmann's* nicht entgangen. Das Wasser in der ebenbenannten Quelle ist von sehr lieblichem Geschmack, ein wahrer Säuerling. Es enthält wenig feste Bestandtheile, diese bestehen wesentlich aus kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Bittererde; auflösliche Salze finden sich darin nur in Spuren.

Ehe man von Meinberg an den Bellenberg gelangt, ungefähr $\frac{1}{2}$ Stunde von Meinberg entfernt, erhebt sich ein flacher Hügel, mit einem Walde von Arundo Phragmites über einem dichten Moosrasen von Splanchnum besetzt. An diesem Hügel haben eine Menge von Quellen ihren Abfluſs, die denselben stets feucht und sumpfig erhalten. Diese Quellen sind wahre Kalkquellen. Sie führen so viel Kalk und setzen eine eine solche Masse desselben ab, daſs sich fortdauernd ein Kalktuff bildet, der an die früheren analogen Verhältnisse im Pyrmonter Thal erinnert, wo ehedem vorhandene sogenannte *Steinquellen* eine solche Tuffbil-

dung veranlaſst haben, so wie ähnliche Verhältnisse auch bei Vlotho vorhanden seyn müssen, wie die Masse des dort verbreiteten Kalktuffs beweiset. Dieser Tuff incrustirt die jedesmalige Vegetation des gegenwärtigen Jahres, so daſs die oberen Lagen deutlich die Moosstrünckchen-Convolute und ihre Blättchen erkennen lassen; in jedem folgenden Jahre wuchert auf diesem Kalkgrabe eine neue Vegetation genannter Pflanzen üppig wieder empor. Am Fuſse dieses Hügels findet sich eine Schwefelquelle, die Gyps enthält, aber auch an schwefelsaurem Natron nicht arm ist; dabei führt sie Schwefelnatrium und Hydrothionsäure, letztere in wechselnden Verhältnissen, und auch eine geringe Menge Kohlensäure.

Nach dieser kurzen Mittheilung über einige Verhältnisse der Umgegend Meinbergs wende ich mich zu Meinberg selbst, im Thal, welches wie bemerkt ganz in der Keuperbildung liegt.

Die natürlichen Heilschätze, welche hier unsere Aufmerksamkeit fesseln, sind doppelter Art. Die Mineralwässer und die Schwefelschlammbäder. Unter den Mineralwässern zieht zuerst der alte Trinkbrunnen unsere Aufmerksamkeit auf sich. Und vor allem wird der Beobachter in Erstaunen gesetzt durch die Masse von Kohlensäure, welche hier nicht nur unmittelbar aus der Quelle in Gasform ausströmt, sondern auch rings um derselben, auſserhalb der Fassung, wo amphitheatralische Sitze angebracht sind, denen man sich nur mit Vorsicht, und unter Beaufsichtigung des Brunnenaufsehers nähern darf. Das Wasser dieser Quelle ist, wie bekannt, früher durch *Westrumb* untersucht worden, wonach dasselbe als ein sehr ausgezeichnetes

Wasser erschien. Um so mehr war ich erstaunt, als ich bei meinen Untersuchungen Resultate erhielt, die in schneidendem Contraste mit denen von *Westrumb* standen. Ich konnte um so weniger geneigt seyn, *Westrumb's* Angaben zu miſstrauen, als die neuen Untersuchungen der Mineralquellen zu Pyrmont, wie zu Driburg, mit den früheren Versuchen *Westrumb's* über diese letztgenannten Heilquellen so sehr übereinstimmen. Ich habe das Wasser dieser Quelle sehr oft untersucht, und mit demselben, zu verschiedenen Jahreszeiten geschöpft, drei vollständige Analysen ausgeführt, eine jede aber bestätigte wesentlich die vorhergegangene. Demungeachtet setze ich in die frühere Arbeit *Westrumb's* volles Vertrauen. Damals war die Exhalation der Kohlensäure längst nicht, was sie jetzt ist. Erst durch in früheren Zeiten unternommene Bohrversuche, scheint es mir, hat dieselbe einen freieren Ausweg gefunden, und ist die Quelle selbst dadurch wesentlich verändert worden, so daſs sie jetzt weniger feste Bestandtheile enthält, und diese gröſstentheils aus schwefelsaurem und kohlensaurem Kalke bestehen. Oestlich von der Quelle erhebt sich der Schanzenberg. Nach Anzeigen hoffte man hier ein gutes Mineralwasser zu erhalten und trieb früher einen Stollen in diesen Berg. Auch dieses Wasser habe ich analysirt, so wie das aus einer anderen Quelle, im Stern, dem ersten Badehause in Meinberg. Beide tragen deutlich den Charakter des Gebirges, dem sie ihren Ausgang verdanken. Beide enthalten vorzüglich schwefelsauren Kalk und nur unbedeutende Mengen leichtlöslicher Salze; letztere zeigt dabei zugleich einen wechselnden und unbedeutenden Gehalt von Hy-

drothionsäure. Diese drei Quellen, die alte Trinkquelle, das Wasser im Stollen und im Stern kommen in therapeutischer Hinsicht nicht in Betracht. Die Trinkquelle noch eher, wie die letzteren, denn sie enthält eine bedeutende Menge Kohlensäure. Nach diesen Resultaten gereichte es mir daher zu einer grofsen Freude, das Wasser des neuen Brunnens, welcher nur wenige Schritte von der alten Trinkquelle entfernt ist, als ein sehr ausgezeichnetes Mineralwasser auflühren zu können. Es enthält etwas kohlensaures Eisenoxydul und dabei eine glückliche Mischung von auflöslichen Salzen, so dafs zum Trinken, wie zum Baden, allen denen es nützlich seyn mufs, für welche salinische Eisenwässer mit geringem Eisengehalt angezeigt sind. Das Wasser dieser Quelle enthält über sein gleiches Volumen an Kohlensäure und in 1 Pfunde à 16 Unzen folgende feste Bestandtheile:

krystall. schwefelsaures Natron	„	3,6999 Gr.
— schwefelsaure Bittererde	„	3,3962 —
Chlormagnium „ „	„	1,3962 —
schwefelsaures Kali „ „	„	0,0181 —
Schwefelnatrium „ „	„	0,0159 —
Jodnatrium „ „ „	„	Spuren
kohlensaures Eisenoxydul „	„	0,1461 —
— Manganoyydul	„	0,0040 —
phosphorsauren Kalk „	„	0,0060 —
basisch phosphorsaure Alaunerde	„	0,0100 —
kohlensauren Kalk „ „	„	3,5745 —
kohlensaure Bittererde „	„	0,1500 —
schwefelsauren Kalk „	„	3,0289 —
— Strontian „	„	0,0100 —
— Baryt „	„	Spuren
Kieselerde „ „ „	„	0,2200 —
Alaunerdesilicat, Erdharz, organische azotisirte Materie	„	Spuren
		15,6488 Gran

Die Kenntnifs dieser Quelle mufs für Meinberg von grofsem Nutzen für die Folge seyn, und einen schönen Ersatz für die alte Trinkquelle darbieten.

Fassen wir die Salzquelle bei Schieder, den Säuerling vom Bellenberge, die Eisen haltigen Säuerlinge von Vinsbeck, die Schwefelquelle unweit Meinberg, den neuen Brunnen, die alte Trinkquelle, die Quelle im Stern und das Wasser im Stollen zusammen, und vergleichen die Bestandtheile dieser Wässer: so finden wir darin Abweichungen, die in völliger Uebereinstimmung sind, mit der Verschiedenheit der Gebirgslager, aus welchen diese verschiedenen Quellen entspringen.

Der Schwefelschlamm, welcher sich nahe bei Meinberg findet, ist in der That besonderer Art und von dem Schlamme zu Eilsen darin unterschieden, dafs er keinen freien Schwefel enthält, sondern Sulphuride. Der torfartige Boden der Wiese, auf welcher der Schlamm entsteht, ist mit einem Wasser durchdrungen, welches an Gyps reich ist und auch schwefelsaures Natron enthält. Es scheint mir, dafs durch Einwirkung der organischen Materien des Bodens die Sulphate zersetzt werden und Sulphuride entstehen. Der Schlamm giebt stets einen mehr oder weniger starken Geruch von Hydrothionsäure aus. Es ist eine auf mehrjärige Erfahrungen gegründete Thatsache, dafs die Schlammbäder in Meinberg, wo jeder Patient seinen eigenen Badekasten erhält, durch öftern Gebrauch nicht abnehmen, sondern zunehmen. Dieses Verhalten dürfte ganz mit der Natur des Schlammes im Einklang seyn. Durch Einwirkung der organischen Substanz, unterstützt durch die, mittelst einströmender Wasserdämpfe bewirkt werdende, erhöhete Tempera-

tur der Schlammbäder werden immer neue Quantitäten der Sulphate in Sulphüre verwandelt. In der That, wenn man einige Kubik-Zoll des Schlammes in einer Glaskugel erhitzt, so ist anfangs die Production von Schwefelwasserstoffgas unbedeutend. Hat die Hitze aber einen gewissen Grad erreicht, so geht sie ununterbrochen fort. Fünf bis sechs Stunden lang habe ich einen solchen Versuch fortgesetzt und am Ende desselben war die Production des Schwefelwasserstoffgases noch so stark wie im Anfange der Operation. Der Schlamm eines frisch gespeiseten Bades giebt in der ersten Viertelstunde des Versuches nur wenig Schwefelwasserstoffgas aus; der Schlamm eines Bades, worin vier bis sechsmal bereits gebadet worden ist, giebt dagegen einen viel reichern Gehalt an Schwefelwasserstoffgas aus, in derselben Zeit, wenn er derselben Operation unterworfen wird. Dieses Verhalten des Schlammes dürfte durch die oben angeführte Beschaffenheit desselben befriedigend erklärt werden, und die in dieser Beziehung sehr eigenthümlichen Schwefelschlammbäder in Meinberg dürften die Aufmerksamkeit der Aerzte sehr verdienen.

Ist es möglich, so wird noch in diesem Jahr eine besondere Schrift über Meinberg erscheinen, in welcher ausführlich alle die Verhältnisse entwickelt werden sollen, die ich hier nur anzudeuten mir erlaubte.

---

4. *Vanadium*, *ein neues Metall*,*)

von

J. J. Berzelius.

(Auszug eines Briefes von *Berzelius* an *Dulong*.)

Herr *Sefström*, Director der Bergschule zu Fahlun, hat so eben bei Untersuchung einer Art von Eisen, welche wegen ihrer aufserordentlichen Weichheit merkwürdig war, das Daseyn einer Substanz entdeckt, deren Eigenschaften von denen aller bisher bekannten Körper abweichen; sie befindet sich darin aber in so geringer Menge, dafs es einen grofsen Aufwand von Zeit und Kosten erfordert haben würde, um die zu einer gründlichen Untersuchung nothwendige Menge daraus abzuscheiden. Dieses Eisen stammte aus den Gruben von Taberg in Smöland, dessen Erz ebenfalls nur Spuren des genannten Körpers enthält. Als Herr *Sefström* gefunden hatte, dafs das Erz ein bei weitem gröfseres Verhältnifs davon enthielt, als das daraus gezogene Eisen, kam er auf die Vermuthung, dafs die, bei der Umwandelung des Erzes in Eisen gebildeten, Schlacken noch reicher daran seyn würden. Diese Folgerung wurde bald durch den Versuch bestätigt, und nachdem sich *Sefström* auf diese Weise eine zum Studium hinlängliche Menge von der neuen Substanz hatte bereiten können, kam er während der Weihnachts-Ferien zu mir, um seine Untersuchungen hier zu beendigen.

Wir haben über den Namen dieser neuen Substanz noch nichts Entscheidendes bestimmt. Wir nennen sie vorläufig *Vanadium* von *Vanadis*, dem Namen einer scandinavischen Gottheit (Beiname der *Freya*).

---

*) Aus den *Ann. de Ch. et de Ph.* T. XXXXV. S. 332—334 übersetzt von *Ad. Duflos*.

Das Vanadium bildet mit dem Sauerstoff eine Säure und ein Oxyd.

Die Säure ist roth, pulverig, schmelzbar und gesteht beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Sie ist wenig löslich in Wasser, röthet Lackmus, erzeugt neutrale Salze von gelber, und saure Salze von Orange-Farbe. Ihre Verbindungen mit den Säuren oder Basen besitzen, in wässeriger Auflösung, die sonderbare Eigenschaft, oft auf einmal ihre Farbe zu verlieren, und erlangen dieselbe erst in dem Augenblicke wieder, wo sie im festen Zustande zurückkehren; wenn man sie nun von Neuem auflöst, so behalten sie ihre Farbe. Diese Erscheinung scheint einige Analogie mit den beiden verschiedenen Zuständen der Phosphorsäure und der phosphorsauren Salze zu haben.

Wasserstoffgas reducirt die Vanadiumsäure in der Weifsglühhitze; es bleibt eine zusammenhängende Masse zurück, von schwachem metallischen Glanze, welche die Elektricität gut leitet. Gleichwohl ist es noch nicht gewifs, dafs dieses eine vollständige Reduction sey.

Das also erhaltene Vanadium verbindet sich nicht mit Schwefel, selbst nicht wenn man es in einer Atmosphäre von dieser Substanz bis zum Glühen erhitzt.

Das Vanadiumoxyd ist braun, fast schwarz; es löst sich leicht in Säuren auf. Die Salze besitzen eine sehr dunkelbraune Farbe; beim Zusatze von etwas Salpetersäure offenbart sich jedoch ein Aufbrausen, und die Farbe wird sehr schön blau.

Schwefelwasserstoff und selbst salpeterige Säure reduciren die mit einer anderen Säure verbundene Vanadiumsäure zu diesem blauen Körper, welcher nur

eine Verbindung von Vanadiumsäure mit Vanadiumoxyd zu seyn scheint, ähnlich denen, welche Tungstein, Molybdän, Iridium und Osmium erzeugen. Die Vanadiumsäure und das Oxyd liefern aufserdem grüne, gelbe oder röthliche Verbindungen, welche sämmtlich ohne Hülfe einer anderen Säure in Wasser löslich sind.

Das Vanadiumoxyd ist, sobald es auf nassem Wege bereitet worden ist, im Wasser und in den Alkalien löslich. Die Gegenwart eines Salzes im Wasser macht seine Auflösung unmöglich, und man kann aus dieser Bemerkung ein Verfahren zu seiner Fällung ableiten.

Die im Wasser aufgelösten vanadiumsauren Salze werden vom Schwefelwasserstoff zersetzt, und in Schwefelsalze von schön rother Farbe verwandelt.

Das Vanadiumchlorid ist eine farblose Flüssigkeit, welche an der Luft einen dicken rothen Dampf verbreitet.

Das Fluorid ist bald roth, bald farblos, aber immer starr.

In den Versuchen mit dem Löthrohre färbte das Vanadium die Flüsse schön grün, wie das Chrom.

Die Abhandlung des Herrn *Sefström* wird eine vollständigere Geschichte dieser Substanz darbieten.

Nachschrift des Uebersetzers.

Im ersten Stücke des *Edinb. new philosoph. Journ.* for 1831. S. 386 wird obiger Brief von *Berzelius* an *Dulong* ganz kurz erwähnt*), und dann heifst es ferner:

v. Humboldt überreichte dem Institute Proben vom Vanadium, dem unlängst von *Sefström* in einem Eisen

*) Vgl. auch *Journ. de Pharm.* April 1831. S. 218.

von Esterholm entdeckten neuen Metalle, welches auch in Mexico in einem braunen Bleierze von Zimapan vorkommt. *Del Rio*, Professor an der Bergschule von Mexico, hatte aus diesem Erz eine Substanz ausgezogen, welche, nach seinem Dafürhalten, ein neues Metall zu seyn schien, dem er den Namen *Erythronium* gab. *Collet Descotils*, welchem er eine Probe davon zusandte, konnte der Ansicht nicht beistimmen, daſs das Erythronium ein einfacher Körper sey, und glaubte dargethan zu haben, daſs es ein unreines Chrom sey.*) Prof. *del Rio* scheint dieser Meinung beigetreten zu seyn, und es war nur nicht länger mehr die Rede davon,**) daſs es ein neues Metall sey. Seitdem aber *Sefström's* Entdeckung Hrn. *Wöhler* bekannt geworden***), hat dieser, erstaunt über die Aehnlichkeit, welche zwischen den Eigenschaften des Vanadiums und den vom mexicanischen Chemiker dem Erythronium beigelegten Statt finden, die Analyse des braunen Bleierzes von Zimapan wiederholt, und daraus einen einfachen Körper abgeschieden, welcher vollkommen mit jenem aus dem Eisenerze von Esterholm identisch ist. Es ist bemerkenswerth, daſs ein so seltenes Metall an zwei von einander so entfernten Orten, wie Scandinavien und Mexico, entdeckt worden ist.†)

*) *Ann. de Chim.* T. LIII. S. 260.

**) Vgl. *Gilbert's* Ann. Bd. 71. S. 7.

***) Vgl. *Poggendorff's* Ann. 1831. No. 1. S. 49. — Dieses Heft (in welchem auch eine vorläufige Notiz von *Sefström* über das *Vanadium* sich findet) kam dem Unterzeichneten leider erst nach dem Drucke dieses Bogens zu Händen. *D. H.*

†) Bald werden wir dieses Metall wohl häufiger und vielleicht auch in gröſserer Menge verbreitet finden, wenn sich die Identität des von *Hermann* in einem Mannsfelder schwarzen Vitriol vermutheten neuen Metalls (vgl. Jahrb. XIV. S. 92) mit dem Vanadium bestätigt. Auch die gelbe Farbe, welche manche Zinkoxyde nach dem Glühen behalten, worüber so viel verhandelt worden, rührt vielleicht von einem Vanadium-Gehalte her. *D. H.*

5. *Ueber die specifischen Gewichte einiger Karbon - Späthe,*

von

August Breithaupt.

Meine ausführlichen Untersuchungen der Karbon-Späthe, deren Ergebnisse ich in dieser Zeitschrift niederlegte, hatte ich in jeder Beziehung so sorgsam uud gewissenhaft begonnen und verfolgt, dafs ich wohl hoffen durfte, dafür nicht mit oberflächlichen Beurtheilungen belohnt zu werden. Nächstens werde ich, in einem Nachtrage zu jenen Untersuchungen, mehrfach Gelegenheit haben, die neuen Thatsachen zu bestätigen. Allein, da man mir selbst die bestimmten Gewichts-Differenzen der leichteren Karbon-Späthe (Kalk-Späthe) verdächtigt:*) so ersuchte ich meinen Freund und Collegen, Herrn Professor *Reich*, mir einige Karbon-Späthe in der von Herrn *Beudant* angewandten Methode nachzuprüfen. Meine Gewichtsbestimmungen der Karbon-Späthe waren übrigens neuer als die des Herrn *Beudant*, und wie daher jene durch diese „berichtigt" seyn können, das begreife ich nicht.

Meine Methode der Gewichtsbestimmung mit einer sehr guten *Lingke*'schen hydrostatischen Wage, die $\frac{1}{1000}$ einer Drachme deutlich angiebt, und bei der man $\frac{1}{2000}$ einer Drachme noch abschätzen kann, weicht übrigens wenig von dem Verfahren das Steinpulver zu wägen ab. Denn wo es mir — wegen Conservation der Mineralien ist das nicht immer möglich — gestattet ist, zerkleine ich die Mineralien in zarte Bruchstücke. Die Methode mit dem Steinpulver ist nicht viel

*) Vgl. *Charakteristik der Mineralien* von *Franz von Kobell* S. 13.

mühsamer als die meinige; allein sie hat zwei Uebelstände: *erstens* muſs man, da ein Glas und viel Wasser mit gewogen werden, die Wage sehr beschweren, und dann schlägt jede Wage weniger leicht aus; *zweitens* verliert man ungemein leicht etwas von dem Pulver, ja, einiger Verlust ist kaum vermeidlich. Letzteres widerfährt mir nicht bei meiner Methode, da ich meine Bröckchen vor der Wägung abreibe und abblase. Es kommen Fälle vor, wo die Methode das Steinpulver zu wägen den Vorzug hat, dieſs ist bei Porosität der Substanz. Eine solche von sehr merkwürdiger Art besitzt z. B. der gemeine Blei-Glanz, und, sonderbar genug, dieſs gerade bei den vollkommenst blätterigen Abänderungen.

Herr Prof. *Reich* hatte die Güte die zwei merkwürdigen Karbon-Späthe zu wägen, welche bei einerlei Winkel sehr bestimmte Differenzen in den Gewichten*) hatten, obwohl sie nicht ganz selten selbst mit einander parallel verwachsen sind, nämlich den polymorphen und den syngenetischen. Er hat Resultate erhalten, welche ganz in die Gränzen der von mir gefundenen gehören. Hier folgt sein in dieser Beziehung an mich gerichteter Brief.

„Ihrem Wunsche gemäſs habe ich die specifischen Gewichte des polymorphen und syngenetischen Karbon-Spaths bestimmt und folgende Resultate erhalten:

polymorpher Karbon-Spath, Krystalle von 1 bis 2 Linien Länge und 1 Linie Durchmesser von Dervyshire gaben „	bei 14°,6 R. 2,713
	— 14 ,2 — 2,709
dieselben Krystalle zu gröblichem Pulver gerieben, und die Luft ausgepumpt	— 14 ,2 — 2,716
syngenetischer Karbon-Spath, Bruchstücke von $\frac{1}{2}$ bis 1 Linie Durchmesser, von Augustus zu Weigmannsdorf „ „	— 14 ,4 — 2,735
	— 13 ,8 — 2,744
dieselben Bruchstücke als gröbliches Pulver	— 14 ,5 — 2,736

*) *Vgl.* meine *Uebersicht* des Mineralsystems S. XI — XIII.

„Es erscheint daher ungegründet, dafs die von Ihnen beobachteten Schwankungen im specifischen Gewichte verschiedener Karbon-Späthe durch die Arbeit von *Beudant* berichtigt worden seyen (vgl. *v. Kobell's Charakteristik*, Einleitung S. 13)."

Am 27. Februar 1831. *F. Reich.*

Notiz.

Prüfung des Gases in den aufgeblasenen Schoten von Colutea arborescens,

vom

Professor *O. L. Erdmann.*

Die Luft, welche sich in den Höhlungen verschiedener Gewächse befindet, ist zwar schon von mehreren Beobachtern, namentlich aber von *Bidaut*, oberflächlich untersucht und für atmosphärische Luft gehalten worden, eine genaue Prüfung derselben war jedoch meines Wissens noch nicht angestellt, wefshalb ich mich der Untersuchung der in den Schoten der *Colutea arborescens* enthaltenen Luft unterzog.

Kalkwasser wurde durch dieselbe nicht im geringsten getrübt.

44,88 Maasth. des Schotengases wurde mit 30,12 Mth. Wasserstoffgas gemengt, das vor der Anwendung mit $\frac{1}{5}$ Sauerstoffgas im Eudiometer verpufft und dadurch von allen etwa demselben beigemengten Sauerstoffgase befreit worden war, und das Ganze durch den elektrischen Funken in einer graduirten Verpuffungsröhre entzündet. Es verschwanden 29 Mth. des Gasgemenges = 9,667 Mth. Sauerstoffgas.

Das Gas besteht hiernach in 100 Th. aus:

Sauerstoffgas	„	21,410
Stickstoffgas	„	78,590
		100,000

und ist also von der atmosphärischen Luft nicht verschieden.

---

mühsamer als die meinige; allein sie ha
stände: *erstens* muſs man, da ein Glas u
mit gewogen werden, die Wage sehr l
dann schlägt jede Wage weniger lei
verliert man ungemein leicht etwas
ja, einiger Verlust ist kaum verm
widerfährt mir nicht bei meiner Me
Bröckchen vor der Wägung abre
kommen Fälle vor, wo die Met
zu wägen den Vorzug hat, dieſ
Substanz. Eine solche von se
besitzt z. B. der gemeine Blei -
genug, dieſs gerade bei den
Abänderungen.

Herr Prof. *Reich* hatte
würdigen Karbon-Späthe
nerlei Winkel sehr bestim
wichten*) hatten, obwohl
mit einander parallel ve
polymorphen und den s
tate erhalten, welche ga
gefundenen gehören.
hung an mich gerichte

„Ihrem Wunsch
Gewichte des polym
bon-Spaths bestim

polymorpher Karbo
1 bis 2 Linien Län
messer von Der
dieselben Krystall
gerieben, und
syngenetischer K
von ½ bis 1
gustus zu

zu be-
e schrift-
wird über-
, als wissen-
eutischen Instituts,
dessen Entwickelung
weise vorlegen. Gut wird
in geschehen, von Zeit zu Zeit
daſs nur solche Theilnehmer ge-
duldet werden, welche den wahren
in der Anstalt unverrückt im Auge
unbemittelten, mit guten Zeugnissen
ern, nach zeitiger Rücksprache mit
die Theilnahme an dem Unterrichte
werden, so weit es die Verhältnisse
Mai 1831.

Wilhelm Schweigger-Seidel,
Medicin, als Director des pharmaceutischen Instituts.

ie.

s der trockenen Körper,

lansko in Mähren.

tsetzung.

ion.

neiner ersten Angaben zu Be-
abe ich auseinandergesetzt, dafs
ıst Weingeistes aus rectificirtem
unreinen Zustande niederschlagen
reine Zustand bestand darin, dafs das
r dem braunen Farbestoffe des Theer-
t etwas wenigem Oel verbunden erschien,
ı es, theils als Blättchen schwimmend, theils
sich befand. So leicht sich alles übrige
i im Weingeiste löste, so schwer hielt es, die-
eringen Rest Oeles vom Paraffin gänzlich zu tren-
ı. Es schien seine Schwerlöslichkeit in Weingeist,
weder vom Paraffin, das es noch enthielt, zu ent-
nen, oder aber denselben Mangel an Stärke der Ver-
ındtschaft zum Weingeiste mit ihm zu theilen.

Nachdem ich das freie Paraffin daraus durchs Fil-
getrennt, dann durch Kälte bis zu — 20° C. das
rin krystallisirende Paraffin ausgeschieden hatte, be-
ırkte ich, dafs das übrigbleibende, selbst in grofser

Kälte dünnflüssig war; dafs es im Geschmacke bei weitem milder, im Geruch ungleich schwächer, im Gefühle weniger fettig sich verhielt, als alles mir jemals bekannte Theeröl; dafs es ferner beim Brennen merklich weniger Rufs entwickelte, dafs und endlich die damit benetzten Gegenstände, gegen die Gewohnheit fast aller Theerölpräparate, an der Luft die erhaltene gelbe Farbe wenig mehr änderten.

Ich war geneigt, einen Theil dieser Beschaffenheiten einem Hinterhalte von etwas Paraffin beizumessen, und sie zu übergehen, als ich auf einem anderen Wege auf dieselbe Beobachtung geführt wurde. Wenn ich nämlich Paraffin mit Beihülfe von Schwefelsäure aus Thieröl oder Steinkohlenöl abschied, indem ich ihre Mischung destillirte, wie ich es im letzten Märzhefte dieses Jahrbuchs angab, so erhielt ich in der Vorlage, aufser sublimirtem Schwefel und Paraffin, ein leichtflüssiges, in der Kälte durch Auspressen abscheidbares Oel, das sich im Wesentlichen eben so verhielt, und, neben weniger Färbung, auch noch weniger Rufs beim Brennen entwickelte, im Weingeist aber der Auflösung sich äufserst ungeneigt zeigte.

Als ich Odorin, Animin u. s. w. von *Unverdorben* nach der Methode bereiten wollte, die in *Berzelius's* Lehrbuche mitgetheilt ist, zu dem Ende die Uebergänge vom Dippelsöl aus dem Wasserbad auffing, und als angeblich organische Basen mit Schwefelsäure sättigen wollte, blieb abermals ein Oel überstehend zurück, das in allen seinen Eigenschaften eine in die Augen fallende Uebereinstimmung mit dem Erwähnten hatte.

So war ich auf drei ganz verschiedenen Wegen,

nämlich

1. auf dem der Behandlung des dicksten Theeröl-
rectificates mit Weingeist,
2. auf dem der Destillation von Thieröl und Steinkohlenöl über Vitriolöl,
3. auf dem von Vermischung von Schwefelsäure mit dem allerersten Vorlaufe von der Destillation des Dippelsöles,

bei einer öligen Flüssigkeit angelangt, die, obwohl offenbar noch unrein, sich doch durch Merkmale charakterisirte, welche Eigenthümlichkeit ankündigten, und der näheren Prüfung werth schienen.

Da ich gesehen, dafs das Oel, das sich hier zu erkennen gab, bei der Destillation verschiedener Theere sowohl im allerersten Anfang, als auch am Ende, sich einfand, so begann ich eine direct darauf gerichtete Untersuchung, die ich vornahm, damit, dafs ich frischen rohen Thiertheer, aus Fleisch, Knochen, Hufen, Horn u. s. w. bereitet, der Destillation unterwarf, davon 8 Liter in eine eiserne Retorte gab, und ungefähr 5 Liter langsam abzog. Diese nahm ich in eine Glasretorte, und zog davon eben so langsam 3 Liter ab. In diese gofs ich bruchtheilweis ungefähr $\frac{1}{2}$ Kilogrm. Vitriolöl, unter fleifsigem Umschütteln und Mäfsigung der Erhitzung durch Pausen zur Abkühlung. Die Säure löste den gröfsten Theil des Oeles mit rother Farbe auf, der zu Boden sank, und auf dem eine hellgelbe, klare, leichte Flüssigkeit schwamm. Diese schied ich ab, und brachte sie in eine Retorte, gofs ein ihr gleiches Gewicht Vitriolöl zu, warf etwas Salpeter hinein, etwa den vierten Theil des dabei befindlichen Vitriolöls, und destillirte wieder 3 Viertheile der öligen Flüssigkeit ab. Sie erschien nun farblos. Als ich sie mit Kalilauge von anhängen-

der Säure frei zu waschen versuchen wollte, ward sie augenblicklich orangeroth; die Farbe zog sich aber in die Lauge, und das Oel entfärbte sich gröfstentheils wieder. Nach einiger Digestion mit der Lauge trennte ich das Oel, mischte es nochmals mit seinem halben Gewichte Vitriolöl, digerirte es damit, gofs es darüber ab, mischte es abermals mit Vitriolöl, destillirte es wieder darüber ab, wusch es mit erhitzter Kalilauge, gofs es darüber ab, und destillirte es nun sehr langsam mit reinem Wasser so ab, dafs ich nur 3 Vierttheile davon in die Vorlage bekam. Nun setzte ich es 24 Stunden unter die Luftpumpe neben eine Schale concentrirter Schwefelsäure. Endlich brachte ich einige Körner Kalium hinein, und erhitzte es damit zum Sieden; es bildeten sich rothbraune Flocken, wie im Steinöl, die sich nach einiger Ruhe zu Boden setzten; die klare Flüssigkeit gofs ich darüber ab, und wiederholte dieselbe Behandlung mit Kalium einigemal, bis es im Sieden nicht allein sich damit nicht mehr trübte, sondern auch das Kalium selbst metallisch blank blieb. Diese langwierige Operation hatte zum Zweck, alle jene Mischungstheile von dem Oele zu trennen, welche sich theils in der Schwefelsäure auflösen, theils davon in der Hitze zerlegen, theils durch Salpetersäure zersetzen, theils durch Kalilauge auflösen, theils durch Kalium fällen liefsen. Dafs diese Absichten erreicht wurden, bewies nun der Erfolg, der darin bestand, dafs das gewonnene Destillat von einem specifischen Gewichte von 0,835 stufenweise auf 0,815 — 0,798 — 0,782 — 0,770 — 0,762 bis 0,740, und seine Siedhitze von 260° C. auf 245° — 223° — 211° — 193° bis 169° C. herabgebracht wurden, bei welchen es dann unverän-

derlich stehen blieb, und wo dann alle versuchten weiteren Einwirkungen keine ferneren Veränderungen mehr hervorzubringen vermochten, deren als minder wichtig ich hier nicht erwähne.

Die Flüssigkeit, die ich auf diese Weise aus dem Thiertheeröle dargestellt habe, hebt sich nun durch Eigenschaften heraus, wovon ich einige hier aufzähle.

Physische:

Sie ist *farblos*, *durchsichtig*, und klar wie Wasser.

Sie ist ohne *Geruch*.

Eben so ohne *Geschmack*.

Zwischen den Fingern *fühlt sie sich* weniger schlüpferig an, als Wasser, und macht die Haut auch nicht gelinde und weich, wie dieses.

Am Glase bringt sie mit dem Korkstöpsel, wenn man ihn in die Mündung eindreht, einen *krachenden Laut* hervor, wie das Terpenthinöl zu thun pflegt.

Sie *gefriert* bei — 20° C. noch nicht.

Sie *siedet* bei 27″ Barometerstand bei 169° C.

Die Dämpfe schlagen sich sehr schnell nieder, und wenn man die Retorte bei der Destillation nicht tief in den Sand steckt, und die oberen Theile gut gegen Abkühlung durch Bedeckung schützt, so hat man Mühe, etwas in den Hals und die Vorlage zu bringen. Die Destillation geht ohne sichtbaren Dunst vor sich.

Das *specifische Gewicht* bei 22° C. und 27″ Barometerstand beträgt 0,740.

Ihre *Flüssigkeit* ist überaus grofs, und giebt der des absoluten Alkohols nichts nach. Die Tropfen fallen sehr klein aus, und der Strahl des Ausgusses behält nicht lange Zusammenhang, sondern zersplittert sich bald in Tropfen.

Die *räumliche Gröfse der Tropfen* im Verhältnifs zur Gröfse der Wassertropfen versuchte ich auszumitteln. Bekanntlich ist diese von einer Menge Nebenumständen abhängig, die sie beträchtlich abändern. Wenn ich diese nun alle so bestimmte, dafs sie für beide Flüssigkeiten völlig gleich und dieselben waren, so bedurfte es zu Ausfüllung eines Raumes, den 100 Tropfen destillirten Wassers bei einer Temperatur von 20° C. einnahmen, 337 Tropfen von der öligen Substanz. Da sich nun die Gröfsen der Tropfen verhalten müssen umgekehrt wie ihre zur Erfüllung eines gegebenen Raumes erforderliche Menge, so folgt, dafs, bei der angegebenen Temperatur und unter 49 Grad nördlicher Breite, der Wassertropfen = 1,000 gesetzt, das Volumen des Tropfens der neuen öligen Flüssigkeit ausfällt = 0,296; das ist, nicht einmal ganz ein Drittheil so grofs, als jener, trotz ihres so bedeutend geringern Eigengewichtes.

Sie zeigt, ungeachtet ihrer Dünnflüssigkeit, doch mehr *Adhäsion* an das Glas, als Wasser; die Tropfen werden sehr willig davon ergriffen, und breiten sich daran schnell aus.

Die *Capillarität* fand ich dessen ungeachtet, bei einer Temperatur von 20° C., die des destillirten Wassers = 100, nur zu 62,07. Die Prüfung wurde mit einer Glasröhre von 1,5^{mm} lichten Durchmesser vorgenommen, welche in beiden Flüssigkeiten 157^{mm} über die Oberfläche hervorragte.

Ein Tropfen davon, auf ein Blatt geleimten Papiers fallen gelassen, zog darin unverzüglich ein, und bildete *einen Fettfleck.* Erwärmt über einer brennenden Kerze, verschwand dieser gänzlich, und zeigte,

auch, wenn man das Papier wieder mit Wasser netzte, keine hinterbliebene Spur mehr.

Ein Blatt Papier, damit detränkt, *trocknete* allmälig auf, und war nach 2 Tagen bei einer mittlern Wärme von 20° C. völlig frei und wieder wie zuvor. — Ein Tropfen, auf einem Uhrglase der freien Luft ausgesetzt, trocknete in wenigen Stunden auf; der Wärme eines Stubenofens ausgesetzt, verdunstete er schnell und völlig, und hinterliefs auf dem Glase nicht den geringsten Rückstand. — Ein Tropfen davon, auf die flache Hand fallen gelassen, brachte darauf keine Empfindung von Kälte hervor, sondern zog schnell allen Faltentiefen der Haut nach, verästelte sich darin, und bedurfte etwa einer Viertelstunde zum freiwilligen Auftrocknen.

Die Ausdehnung bei der Erwärmung ist beträchtlich grofs. In einer Glasröhre, die ich von aufsen erwärmte, betrug sie von + 19° C. bis zu 169° C. nahezu ein Fünftheil des Volumens der kalten Flüssigkeit. Wenn man nicht gerade mathematische Schärfe verlangt, so könnte man die Glasröhre für cylindrisch nehmen, und die untere Wölbung hatte ich nach Abschlag der Glasdicke als Kugelsegment berechnet. So verglichen betrug die cylindrische Höhe der Flüssigkeit 68^{mm}, und diese dehnte sich bei ihrem Sieden bis auf 81^{mm}, also um 13^{mm} aus; eine Flüssigkeitssäule von 100 dehnt sich also aus auf 119,117 Höhe, wenn sie von + 19° bis auf 169° C. erhitzt wird, d. h. ihre Ausdehnung steigt nahezu auf $\frac{1}{5}$ ihres Volumens, welches sie auch völlig erreicht, wenn man die hier vernachläfsigte kleine Ausdehnung des Glases selbst mit in Anschlag nehmen will. Sie reiht sich also den weni-

gen Körpern an, welchen diese Eigenschaft im höchsten Grade zukommt.

Die *Tension* mufs ich, aus Mangel an zureichend genauen Geräthschaften, vordersamst noch schuldig bleiben.

Die *Elektricität* wird davon *nicht geleitet*, selbst auf sehr geringe Entfernungen nicht.

Wirft man nun einen Blick auf diese Eigenschaften zurück, so mufs darunter vor allem das ganz aufserordentlich geringe specifische Gewicht auffallen. Dieses steht mit 0,740 so tief, dafs es nicht blos alle bekannte fette, sondern auch sämmtliche ätherische Oele, selbst den absoluten Alkohol übertrifft, und überhaupt von dieser Seite unter allen tropfbar flüssigen Körpern, welche wir haben, keinen mehr über sich sieht, als den Aether (denn *Faraday's* flüchtiges Oel des Oelgases, möchte ich sagen, *haben wir* so zu sagen *nicht*, *wir wissen nur davon*, und zwar, dafs es zu seiner Darstellung Compression von 30 Atmosphären bedürfe, dafs es bei 15° C. eine Tension von mehr als 100 Zoll Quecksilbersäule ausübe u. s. w., was alles mehr als genug ist, um ihn, an der äufsersten Spitze der wissenschaftlichen Raritäten, den Zugang zu dem, was wir *haben*, vielleicht auf immer zu verwehren). Schon dieses merkwürdige Verhalten für sich allein reicht hin, dem neuen Körper, der es zeigt, Anwartschaft auf Eigenthümlichkeit zu geben. Legt man aber noch, neben der bei — 20° C. noch nicht gestörten Flüssigkeit, die Siedhitze in die Wage, die einen ziemlichen Gegensatz gegen das geringe Eigengewicht bildet, und dem von *Kämtz* in Anregung gebrachten Gesetze, 'dafs der Siedepunct der leichtesten Flüssigkei-

ten, verhältnifsmäfsig auch der tiefste sey,*) gerade bei einer Klasse von Körpern, die sich demselben im Allgemeinen am willigsten fügen, zuwiderläuft: so drängt sich die Ueberzeugung unabweislich auf, dafs man einen neuen unbekannten und eigenthümlichen Körper vor sich habe, noch ehe man an eine Prüfung seiner chemischen Natur Hand angelegt hat.

Unter diesen Umständen, und da diese Substanz, wie ich zeigen werde, in allen Gattungen von Theeren reichlich vorhanden, also ein *beständiger* Begleiter der trockenen Destillation und ihrer verwandten Hergänge durch die ganze Chemie ist, wird es nicht zu umgehen seyn, sie mit einem eigenen Namen zu bezeichnen. Einstweilen, und bis ein passender systematischer Name geschaffen werden kann, erlaube ich mir vorzuschlagen, ihn *Eupion* zu nennen. *Πιῶν*, auch *πιόν*, bezeichnet im Griechischen Fett, besonders schmutziges Fett, was auf Dippelsöl und alle Theere pafst, und, mit der Präposition *ευ*, *ευπιόν* giebt, das Reinere, das Edlere im unreinen Fett und seine Abkunft davon andeutend. Der Accent kann dann willkürlich auf die zweite oder die dritte Sylbe gelegt werden, je nachdem man das Wort von der ersten oder von der zweiten Form ableiten will.

Ich wende mich nun zu einigen Auseinandersetzungen des

chemischen Verhaltens.

Für sich in einer Glasretorte der Destillation unterworfen, geht es in die Vorlage über, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Dazu mufs es aber durchaus rein seyn, in welchem Falle es dann auch während

*) *Gehler's phys. Wörterbuch.* Artik. *Flüssigkeit.* S. 494.

des Siedens weder sich trübt, noch die geringste Farbe annimmt. Ist es jedoch noch unrein, so wird es während des Siedens bald bräunlich, erfordert höhere Siedhitze, verliert seine Geruchlosigkeit, und nimmt den widerlichen Geruch von Fettsäure an; im Fortgange der Destillation nimmt diese Bräunung zu, es bleibt zuletzt Kohle im Rückstand, und das Destillat erhält nun Verunreinigung durch empyreumatische Stoffe.

In einer offenen Schale läfst es sich durch einen brennenden Span nicht entzünden. Es brennt mithin bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf seiner allgemeinen Oberfläche, ungeachtet seiner Leichtigkeit. Der Grund davon ist theilweise in seiner geringen Tension, theilweise in seiner hohen Siedhitze zu suchen. Giebt man aber einen Docht hinein, so läfst sich dieser leicht entzünden, und brennt mit einer lebendigen und *rufsfreien* Flamme. Ein dareingetauchter Fleck Papier, oder ein damit benetzter Holzstab brannte eben so rein. Ich habe davon Flammen gemacht, die die Gröfse von zwei Händen hatten, und gleichwohl ohne Rufsrauch verflackerten. Auf einem Platinlöffel erhitzt lassen sich die Dämpfe ohne Docht entzünden, und die Flüssigkeit brennt dann rein davon auf, ohne die mindeste Spur zu hinterlassen, und ohne Rufs. So wie sie aber unrein ist, so kündet sie dieses durch rufsige Flamme unzweideutig an.

Der *Sauerstoff* verbindet sich demnach mit dem Eupion bei Entzündung ziemlich leicht; nicht aber eben so leicht auf anderen Wegen, auf denen es fast insgesammt der Vereinigung mit ihm einen unerwarteten Widerstand entgegensetzt.

Der freien Luft ausgesetzt, mit oder ohne Hülfe

der Sonnenstrahlen, zeigt es keineswegs mehr die Natur des entfärbten Dippelsöls, Theeröls oder Steinkohlenöls, zu gilben, sich allmälig zu bräunen, und endlich dickflüssig und zähe zu werden; sondern es verharrt unverändert bei seinen Eigenschaften, und bleibt farblos, dünnflüssig und durchsichtig, wie Wasser.

Rothes Bleioxyd damit gesotten, bringt keine Veränderung hervor. Es wird weder aufgelöst, noch zerlegt.

Rothes Quecksilberoxyd verhielt sich damit ganz gleich; ebenso

Manganhyperoxyd völlig indifferent.

Kupferoxyd, auf dessen Verhalten zu den ätherischen Oelen *A. Vogel* Werth legt, wird weder in der Kälte, noch in der Wärme vom Eupion aufgelöst, noch in der Siedhitze davon reducirt.

Doppeltchromsaures Kali, gepulvert und damit gesotten, wird nicht zerlegt, so wirksam auch sonst diese Verbindung sich auf Empyreumata zeigt.

Selbst *Salpetersäure* von 1,450 und *Schwefelsäure* von 1,850 lassen sich damit bis zum Sieden erhitzen, ohne dafs eine merkliche Einwirkung Statt fände. Alle diese Mittel demnach, auf nassem Wege die Reaction des Sauerstoffes in Thätigkeit zu setzen, schlugen fehl, und wurden abgewiesen.

Chlorgas durch Eupion geleitet, wird darin aufgelöst, und färbt es schnell grüngelb; eine Zersetzung findet aber nicht Statt, und die Flüssigkeit bleibt klar. Wenn die Sättigung vollbracht ist, fängt Chlor frei an in Gasbläschen daraus auszuströmen. Die Handwärme vermehrt diese freiwillige Entwickelung ungemein, Erkältung des Gefäfses in Wasser hebt sie gänzlich

wieder auf. Erwärmung und stufenweise Erhitzung bis zum Sieden treibt das Chlor wieder aus, und zwar so vollständig, daſs die Flüssigkeit wieder ihre Farblosigkeit zurücknimmt, und von jeder Spur von Chlorgeruch sich frei macht.

Brom löst sich unverzüglich darin kalt auf, und färbt roth. Bei der Erwärmung entweicht das Brom fast alles, ohne Hydrobromsäure zu bilden, und das Eupion erhält seine Farblosigkeit wieder. Wird es aber darauf bis zum Sieden erhitzt, so tritt einige Bräunung ein, und es fällt nach dem Erkalten brauner Niederschlag. Die rothe Verbindung der Luft überlassen, wird nach einigen Tagen wieder farblos. Wenn aber das Eupion nicht gänzlich rein ist, so erfordert dieser Versuch einige Vorsicht, denn es entstehen während der Erwärmung Explosionen, die die Gefäſse zerschmettern und die heiſse Flüssigkeit umherschleudern, wahrscheinlich durch Bildung von Hydrobromsäure mit den unreinen Beimischungen; dabei entwickelt sich dann Fettsäuregeruch.

Jod löst sich mit Leichtigkeit unter violetter Färbung schon kalt, reichlich aber unter Mitwirkung der Wärme darin auf. Bei der Wiedererkaltung krystallisirt ein Theil Jod heraus, ein anderer Theil bleibt aufgelöst.

Schwefel wird kalt nicht angegriffen, aber in der Wärme und Siedhitze löst sich einige Menge auf. Während des Siedens schreitet einerseits die Auflösung des Schwefels fort, andererseits verflüchtigt er sich zugleich mit den Dämpfen des Eupions. Die Auflösung wird gelb gefärbt und klar. Bei der Erkältung krystallisirt der gröſsere Theil des Schwefels heraus, der

kleinere bleibt in der Verbindung, deren Farbe nun ein blässeres Gelb ist. Wird das schwefelhaltige Eupion mit Silber in Berührung gebracht, so bräunt es dasselbe schon kalt, und schwärzt es stark schon bei geringer Erwärmung. Diese Reaction kömmt bei der Darstellung des Eupions mittelst Destillation über Schwefelsäure, wobei sich Schwefel reducirt, in einigen Betracht, und giebt Gelegenheit, leicht zu erkennen, ob es noch schwefelhaltig sey, was durch Erwärmung auf einem silbernen Löffel sogleich sichtbar wird.

Phosphor löst sich kalt nicht auf. In der Wärme, wenn er schmilzt, löst sich sogleich ein Antheil auf, und das Eupion wird auf seiner Oberfläche im Dunkeln leuchtend. Mit der Erkaltung fällt der Phosphor wieder heraus, legt sich am Glasgefäfse an, und die Flüssigkeit leuchtet in der Lufttemperatur nicht mehr. Erwärmen mit der Hand jedoch bringt das Leuchten jedesmal wieder hervor.

Selen verhält sich kalt ganz unthätig. Im Sieden tritt Auflösung ein, die sich durch blafsgelbe Färbung zu erkennen giebt, jedoch nicht stark ist. Beim Erkalten wird die Flüssigkeit ziegelroth; unklar, und läfst einen feinen Niederschlag von Selen langsam fallen.

Die negativen *einfachen Stoffe* zeigen demnach bei einer bis zum Sieden des Eupions steigenden Hitze kein Vermögen, es in seine entferntere Bestandtheile zu zerlegen, dagegen einige, obwohl nicht sehr energische Auflöslichkeit darin, die aber zum Theil schon durch Erkaltung allein wieder aufgehoben wird. Die negativen *zusammengesetzten* Körper aber besitzen noch viel weniger Fähigkeit, auf dasselbe einzuwirken; dafs sowohl

Schwefelsäure von 1,850, als auch

Salpetersäure von 1,450 selbst beim Sieden keinen Einflufs gewinnen, ist schon erwähnt. Aber auch die

Hydrochlorsäure zeigt keine merkbare Reaction. Eben so wenig

Oxalsäure; ferner nicht

Eisessig, oder schwächere Essigsäure, die doch im Theer eine nicht unbedeutende Rolle spielt. Auch nicht

Bernsteinsäure,

Weinsäure,

Citronensäure u. s. w., welche alle sonst gern empyreumatische Stoffe aufnehmen und festhalten.

Unter den *neutralen* Stoffen zeichnet sich das Verhalten zum

Wasser einigermafsen aus. Es gehört zum Charakter der ätherischen Oele, dafs sie in diesem ohne Ausnahme in geringer Menge löslich sind. Hierin schliefst sich ihnen aber das Eupion ganz und gar nicht an. Einige Tropfen davon brachte ich in 20 Tropfen Wasser von 20° C. und schüttelte es damit durcheinander. Es zeigte sich keine Auflösung. Das Gemenge gofs ich jetzt in 50 Grm. Wasser, und schüttelte wieder stark und lange; die Flüssigkeit ward milchig, ihre Oberfläche bedeckte sich mit einer marmorirten Iris und bald mit Oelhaut, während das Wasser sich wieder zu klären begann. Auf dem Stubenofen erwärmt erfolgte völlige Klärung mit obenaufliegenden Oelaugen. Eine Verdoppelung der Wassermenge hatte wieder denselben Erfolg. Nun vermehrte ich das Wasser bis auf zwei Liter, und schüttelte heftig und anhaltend durcheinander; aber immer blieb es nebelig und löste

den Einen Tropfen Eupion nicht auf. Die Zertheilung war nun schon mehr als millionfach, Auflösung aber noch nicht merkbar. Auch in eine Wärme von 70 bis 80° C. gebracht, behielt das Wasser nicht nur einen Flor, sondern setzte am obern Glasrand auch noch einen feinen Rahm ab, der das Glas ölig machte. Es scheint somit weder im kalten, noch erwärmten Wasser Auflöslichkeit Statt zu finden. Endlich prüfte ich noch das Wasser, welches bei seiner letzten Destillation mit übergegangen, und das sowohl siedend, als auch in Dampfgestalt mit dem Dampfe des Eupions in Contact gestanden. Es war vollkommen klar und nicht milchig. *Es röthete nicht Lackmus, und bräunte nicht Curcuma.* Weder alkalische Laugen, noch Essigsäure brachten darin irgend eine Aenderung hervor. Bleizucker und Bleiessig erregten keine Trübung. Schwefelsaures Eisenoxyd, gegen welches die empyreumatischen Flüssigkeiten so sehr empfindlich sind, bewirkte keine Aenderung, keine Röthung darin. Salpetersaures Silber trübte sich nicht. Ein Stückchen Lackmuspapier damit getränkt und in freier Luft aufgehangen, trocknete auf, und blieb dabei blau, entwickelte also während des Trocknens keine Säure, wie diefs gewisse empyreumatische wässerige Flüssigkeiten zu thun pflegen. Allen dem nach ist das Eupion im Wasser gänzlich unlöslich.

Auf der Seite der elektropositiven Stoffe mufs es merkwürdig erscheinen, dafs

Kalium, in dasselbe eingebracht, zwar im ersten Moment einige Bläschen entwickelt, dann aber, ehe 1 Minute verfliefst, ruhig wird, und sich selbst im Sieden metallisch blank erhält. — Im unreinen Eupion

benimmt es sich, wie im Steinöl, und erzeugt erst rothbraune, später gelbe Flocken, bis diese bei fortgesetzter Reaction endlich aufhören sich zu bilden. Ueber das Wesen dieser Flocken, worüber noch keine Untersuchung bekannt ist, und welche zu den Gebilden der trockenen Destillation gehören, werde ich ein andermal Einiges mitzutheilen Gelegenheit bekommen.

Aetzkalilauge läſst sich mit Eupion siedend behandeln, ohne daſs eines auf das andere einwirkte. Es bildet sich durchaus keine Verseifung, und die Lauge nachher mit Essigsäure neutralisirt, trübt sich nicht. Während des Siedens läſst sich keine Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs gewahren. Mischt man das mit Kali gesottene Eupion mit Weingeist, so zeigt weder rothes Lackmus noch Curcuma eine alkalische Reaction.

Aetzkali, wie Kalkhydrat, damit getränkt, läſst es in der Hitze unverändert entweichen.

Kalkwasser, *Barytwasser*, *Strontianwasser*, müssen unter solchen Umständen, wie vorauszusehen, wirkungslos seyn.

Aetzammoniakflüssigkeit läſst sich unter Schütteln und Erwärmen nicht damit verbinden.

Kohlensaure Alkalien bedürfen kaum der Erwähnung ihrer Unwirksamkeit.

Kohlensulphurid vermischt sich willig und in allen Verhältnissen damit.

Aether mit seiner fünffachen Menge Eupion giebt eine Mischung, welche etwas trübe erscheint. Aber Aether mit nur einem Zehnttheil Eupion giebt eine Mischung, die klar bleibt. Beide mischen sich in jedem Verhältnisse mit einander, und wenn bei vorwaltendem

Eupion die Mischung etwas klar wird, so hellt sie sich nach kurzer Ruhe selbst auf, und scheidet etwas Wasser aus nicht völlig reinem Aether ab. Wird in die ätherische Lösung Weingeist von 35° B. gegossen, so wird das Eupion sogleich gefällt, und scheidet sich in öliger Gestalt aus.

Essigäther löst es ebenfalls in der Menge, daſs drei bis vier Theile Aether auf einen Theil Eupion nöthig sind.

Alkohol, in ganz wasserfreiem Zustand, ist ein gutes Lösungsmittel. Bei 18° C. lösen 100 Theile Alkohol 33 Theile Eupion auf. Aber bei einer Herabstimmung der Temperatur von nur 8 Graden fällt schon eine groſse Menge davon wieder heraus. In der Hitze dagegen lösen sich beide Flüssigkeiten in jedem Verhältniſs in einander. Wassergehalt im Alkohol schwächt aber seine Auflösungskraft, selbst in geringer Menge, überaus stark. Käuflichen Weingeistes bedarf es 100 Theile, um bei 18° C. 1,25 Eupion zu lösen; in der Siedhitze lösen sie 5 Theile, die aber beim Erkalten zum Theile wieder herausfallen. Nach dieser Beobachtung löst der Weingeist in der Kälte ungefähr viermal so viel Eupion als Paraffin auf, worauf sich die theilweise Scheidung beider Stoffe von einander gründet.

In eine alkoholische Lösung des Eupions tröpfelte ich eine gesättigte Weingeistlösung des Bleizuckers. Der Weingeist hatte eine Dichtigkeit von 0,828. Die Mischung blieb einige Zeit klar, dann aber nahm sie langsam eine schwache Trübung an, und setzte etwas Bleizucker ab. Um zu erfahren, ob diese Erscheinung auf Rechnung des Eupions komme oder nicht, machte

ich einen Gegenversuch mit Eupion-freiem Alkohol und weingeistiger Bleizuckerlösung, den ich eben so zusammenbrachte; er lieferte dieselben Erscheinungen, erst Klarheit, dann Trübung, endlich Bleizuckerabsatz. Das Eupion hatte also hieran keinen Theil und war im Alkohol vom Bleizucker nicht afficirt worden. Der Bleizuckerabsatz aber kam her von etwas Wasserentziehung aus dem Weingeiste durch Alkohol, indem der Wassergehalt des erstern als Vermittler der Bleizuckerauflösung betrachtet werden mufs.

Die *ätherischen Oele*, wie Terpentinöl, Steinöl u. s. w. vereinigen sich damit völlig in jedem Verhältnisse.

Fette Oele, wie Mandelöl, Olivenöl u. s. w. mischen sich kalt unter Umschütteln ohne Anstand.

Rindsunschlitt löst sich, bei einiger Zertheilung, bei 25° C. auf. Als die Temperatur des Zimmers auf 20° C. gesunken war, stockte die Lösung. Sie zeigte sich griesig, das Eupion lief farblos davon ab. Ohne Zweifel war das Gestockte Stearin, während das Elain im Eupion gelöst blieb; daher der griesige Zustand. Es wäre möglich, dafs von diesem Verhalten ein neues Mittel zur bequemern Trennung von Stearin und Elain abgeleitet werden könnte.

Naphthalin wird schon in gewöhnlicher Lufttemperatur in einer Menge aufgelöst, welche der des Eupions ungefähr gleich kommt. Mit Unterstützung der Wärme aber löst sich jede Menge Naphthalin darin völlig auf. Bei der Erkaltung krystallisirt das überschüssige Naphthalin heraus und liegt in der dünn gebliebenen Flüssigkeit umher. Netzt man nun mit letzterer einen Papierstreifen, und zündet ihn an (sorgfältige Vermeidung anhängender Naphthalinkrystalle ohnehin

vorausgesetzt): so brennt er mit dichtem Rufsrauche, was, da das Eupion rufsfrei, das Naphthalin aber stark rufsend brennt, deutlich zeigt, dafs letzteres noch zum Theil aufgelöst blieb, und mithin für jedesmalig feste Temperaturgrade auch ein festes Mischungsverhältnifs zwischen beiden besteht.

Kampfer verhält sich eben so, wie Naphthalin. Der Papierstreifen rufst brennend etwas weniger, wie denn überhaupt Kampfer schwächer rufst, als Naphthalin.

Stearin löst sich schon in der Kälte in ziemlicher Menge auf, erwärmt erfolgt die Lösung mit Leichtigkeit und bleibt auch bei der Abkühlung noch klar; einen Tag nachher erscheinen Nadeln und Büschel herauskrystallisirt.

Cetin löst sich noch leichter und reichlicher, übrigens eben so viel leichter in der Wärme.

Cholesterin wird schon in der Kälte langsam aufgelöst.

Bienenwachs wird schon kalt etwas angegriffen und schuppt sich ab. Indefs darf man nicht übersehen, dafs alles käufliche weifse Wachs verfälscht ist, und die Erfolge dadurch zweifelhaft werden. Erwärmt bis zum Schmelzen des Wachses löst es sich willig auf. Hat man dieses in dem Verhältnisse von einem Viertheile genommen, so fällt nach dem Erkalten das Wachs in Form eines Niederschlages heraus, den man durchs Filter trennen kann. Diefs ist ein Verhalten, wie bei dem Thierfett, und führt vielleicht zu einem Mittel, mittelst Eupion das Stearopten mancherlei zusammengesetzter Substanzen von ihrem Eläopten zu trennen.

Paraffin wird kalt mit Leichtigkeit und schnell

von Eupion reichlich aufgelöst. Da diese beiden Stoffe in der Natur in Complication vorkommen, so ist eine genaue Kenntnifs ihrer gegenseitigen Verhältnisse für beide von einigem Belang. Ich will sie aber, um nicht zu weitläufig zu werden, hier nicht ausführen, sondern mich beschränken, zu bemerken, dafs wenn sie beide verbunden sind, ihre Scheidung auf drei Wegen verfolgt werden kann: einmal mittelst Weingeistes, in welchem das Eupion etwas mehr löslich ist, als das Paraffin; das anderemal durch Destillation, indem das Eupion um etwas Weniges flüchtiger ist, als das Paraffin; endlich durch Frost, in welchem das Paraffin auskrystallisirt, während das Eupion flüssig bleibt. Bei der Destillation bedient man sich am vortheilhaftesten eines starken Zusatzes von Wasser, wobei die ersten Uebergänge ziemlich frei von Paraffin ausfallen, besonders so lange klare Destillate erscheinen; später geht Paraffin mit über, was sich kund giebt durch einen emulsiven, rahmigen Zustand, den das übergegangene Eupion annimmt, durch Häute, die sich darin, besonders bei den Berührungen mit Wasser, bemerklich machen, und durch stärkeres Anhangen am Glase; zuletzt bleibt Paraffin mit Eupion in der Retorte, welche zusammen bei der Lufttemperatur stocken und das Vorwalten des Paraffins zu erkennen geben. Absolute Scheidung von beiden erfordert aber immer Pünctlichkeit und mehrmalige Destillation mit beständiger Trennung der ersten und letzten Uebergänge.

Kolophon wird schon in der Kälte angegriffen, und überzieht sich nach einiger Zeit mit einer trüben, weifslichen Haut. Beim Umschütteln schuppt sich diese Haut ab, und macht einer neuen Platz. Diefs be-

ruht ohne Zweifel auf einer Zerlegung und theilweisen Auflösung des Kolophons. Erhitzt man bis zum Schmelzen des Kolophons, so löst dasselbe sich auf. Beim Abkühlen fällt aber der gröfsere Theil des Kolophons in Form eines braunen Pulvers wieder heraus, der kleinere bleibt gelöst, und bildet eine gelbe, firnifsartige Flüssigkeit.

Benzoëharz verhält sich ganz ähnlich. Ein Theil wird im Sieden aufgelöst, ein anderer nicht. Der übriggebliebene Antheil war dunkel geworden, der aufgelöste fiel beim Erkalten als ein weifses Pulver zu Boden. Das Benzoëharz scheint also ebenfalls zerlegt zu werden.

Anime, wie Benzoëharz.

Copal eben so; der aufgelöste Theil ist jedoch geringer, dessen Niederschlag bei der Erkältung schwach.

Gummilack fast wie Copal; es schmilzt, schwillt auf, entwickelt einige Blasen. Es löst sich aber nur ein kleiner Antheil, der beim Erkalten sich niederschlägt.

Copaivabalsam löst sich klar auf.

Federharz schwillt in Eupion bald aufserordentlich auf, so dafs es einen vielmal gröfsern Raum einnimmt, löst sich jedoch weder kalt, noch in der mittlern Temperatur, die es auf einem Stubenofen erhält, darin auf. Wenn aber die Hitze bis nahe zum Sieden steigt, so geht die Auflösung bei einem gewissen Grade der Hitze schnell und fast plötzlich von Statten. Sie ist reichlich, und bis auf zufällige Unreinigkeiten des Federharzes vollständig. An der Luft trocknet diese Mischung nicht auf. Auf einer Glasplatte der Ofenwärme ausgesetzt wird sie bald kleberig, faden-

spinnend, und dann trocken. Jedoch giebt sie das Federharz nicht unverändert wieder, sondern hinterläſst es als einen spröden Firniſs, der mit einer Messerspitze vom Glase in lauter kleinen Schüppchen abgekratzt werden kann, wie arabisches Gummi, oder wie getrocknetes Eiweiſs. Ich habe den Versuch wiederholt angestellt, und bin gewiſs, daſs keine zu starke Erhitzung dabei Statt habe, die etwa dem Verdacht einer Zersetzung Raum geben könnte. Es hat vielmehr das Ansehen, als ob mit dem Eupion derjenige Theil des Federharzes entwichen wäre, dem es gerade seine Elasticität beizumessen hat, wogegen der eigentlich harzige Theil blieb, der nun nur Sprödigkeit besaſs. Es verdient dieſs vielleicht weitere Untersuchung.

Dieses Verhalten des Eupions, das manche Aehnlichkeit mit dem *des Steinöles* zeigte, so wie die ganze Reihe seiner Eigenschaften, die mit diesem einen unverkennbaren Parallelismus befolgen, muſsten mich nothwendig auf die Vermuthung hinführen, daſs beide im Princip einerlei seyn könnten. Darauf hinstrebend nahm ich einige Arbeiten mit Steinöl vor, in denen es mir zwar gelang, das specifische Gewicht desselben von 0,845 auf 0,798 und seinen Siedhitzgrad von 200° C. auf 162° C. herabzubringen, nicht aber eine Uebereinstimmung dieser Beschaffenheiten zwischen beiden zu erreichen, noch viel weniger das Steinöl ruſsfrei brennend und geruchfrei darzustellen. Jedoch darf ich dabei nicht unerwähnt lassen, daſs ich nur käufliches Steinöl zu meiner Verfügung hatte, welches immer mehr oder weniger verfälscht ist, und ich daher nicht berechnen kann, bis auf welchen Grad unbekannte Beimischungen die Richtigkeit meiner Ergebnisse ge-

stört haben möchten. Das gewöhnlichste Verfälschungsmittel ist bekanntlich Terpenthinöl. Schon dieses wieder ganz rein davon wegzubringen, möchte schwer halten. Im Besitz einer sichern Quelle, mir echtes Steinöl zu verschaffen, bin ich leider hier nicht. Mit Aufzählung meiner diefsfallsigen Versuche will ich nicht aufhalten; aber man darf die Hoffnung, das Steinöl seinen Hauptbestandtheilen nach auf Eupion zurückzuführen, so lange nicht aufgeben, so lange nicht sorgfältige Untersuchungen mit ächtem Steinöl oder ächter Bergnaphtha fehlgeschlagen sind. *Thomson*, der sich ächt persische Naphtha zu verschaffen gewufst,*) legt ihr ein specifisches Gewicht von 0,753 und einen Siedgrad von 160° C. bei. Diefs ist wohl eine auffallende Annäherung. Er hat sich nicht auf eine Untersuchung der nähern Bestandtheile derselben eingelassen, sondern die der entfernteren vorgenommen, in welcher er sie sauerstofffrei fand. Dabei giebt er an, dafs die Naphtha durch Sieden ihre Farblosigkeit einbüfse, braun werde, und dabei ihre Siedhitze erhöhe. Hieraus geht hervor, dafs wenn Eupion in der Naphtha einen wesentlichen Bestandtheil ausmachen sollte, es in derselben in keinem Falle rein, sondern noch mit anderen Stoffen vermischt seyn müfste; denn reines Eupion bräunt sich im Sieden nicht, und ist noch etwas leichter. *Saussure*, der sich mit dem Steinöle von Miano beschäftigte, brachte dieses zwar auch auf ein specifisches Gewicht von 0,758 bei 19° C., aber die Siedhitze giebt er nur auf 85,5° C. an, was auf einmal sehr weit von unserm Eupion absteht, und

*) Vgl. *Ann. of Philos.* April 1820, auch *Jahrb. d. Ch. u. Ph.* Bd. XXIX. S. 374.

die Hoffnung, sie jemals als identisch vereinen zu können, in eine weite Ferne rückt.

Einen ähnlichen Blick müssen wir hier auf das aus Steinkohlen gezogene, Federharz lösende Oel werfen, wovon uns *Syme**) berichtet, und das *Thomson* Steinkohlennaphtha nannte. Es ist bekannt, daſs die Engländer aus Steinkohlentheer ein Oel bereiten, mit welchem sie Federharz auflösen, und es dann nach Art eines Firnisses, aber unbeschadet seiner Elasticität, auf andere Gegenstände und beliebige Gestalten übertragen. Dieſs thut, wie ich gezeigt habe, das Eupion nicht, das zwar das Federharz leicht und vollständig auflöst, es aber wieder in einem Zustande von Sprödigkeit entläſst, in welchem es aufhört, Federharz zu seyn. Wenn demnach das englische Oel, wie nicht zu zweifeln, einen Antheil Eupion enthält, dem es wahrscheinlich seine Lösungskraft auf Federharz verdankt: so muſs es anderseits nothwendig noch andere empyreumatische Stoffe mit enthalten, welche dem Federharze das Princip der Elasticität beim Auftrocknen retten. — Uebrigens wird man in diesem Verhalten neue Gründe finden, dem Wunsche von *Berzelius* gegen einige französische Chemiker beizupflichten, daſs man das Wort Naphtha nicht abusiv auf die verschiedenen Aetherarten anwenden, sondern in seiner ursprünglichen und uralten Bedeutung erhalten möchte, in welcher es ein bestimmtes Naturproduct, und nicht eine chemisch reine Verbindung, noch eine Klasse von solchen, bezeichnet.

Mancherlei weitere Beobachtungen, die ich über diesen Stoff gesammelt habe, will ich mir auf einen

*) Vgl. *Thomson's* Ann. 12. S. 112.

Nachtrag vorbehalten, um hier den Schlufs beschleunigen zu können. Ueberschaut man indefs seine ganze Charakteristik, so erkennt man in ihm eine Substanz von ausgezeichnet grofser Indifferenz, und es ist diefs sonach schon der zweite Körper von dieser auffallenden Natur, den die trockene Destillation liefert. Man sieht ferner, dafs er dem Paraffin, das ich hier meine, in vielen Eigenschaften überraschend nahe kommt. Und da er überdiefs mit ihm zugleich, als sein steter Begleiter, und in beständiger Verwebung mit ihm vorkommt: so sieht man sich versucht, in ihrer Vereinigung das merkwürdige Gesetz der ätherischen Oele wieder zu erblicken, nach welchem immer ein Stearopten und ein Eläopten gepaart erscheinen, wenn man durch das Paraffin das Erstere und durch das Eupion das Letztere repräsentirt annehmen will. Die Kuppelung ist zwar hier willkürlich, weil der ölartigen Körper in den Theeren noch mehrere vorkommen, gleichwohl ist sie natürlich, weil sie durch die nahe Aehnlichkeit der Eigenschaften von selbst hervorspringt.

Indessen läfst sich doch noch immer fragen, wohin man eigentlich diesen neuen Stoff mit Recht zu klassificiren habe? Ich kann keine *strenge* Uebereinstimmung desselben weder mit ätherischen Oelen, noch mit fetten, noch mit sonst einer andern Gruppe von Körpern finden. Von den ätherischen Oelen weicht er ab durch

a. Geruchlosigkeit,
b. Geschmacklosigkeit,
c. völlige Unauflöslichkeit im Wasser,
d. Unauflöslichkeit im schwachen Weingeist,

e. Schwerlöslichkeit in kaltem Alkohol,
f. Unbrennbarkeit seiner kalten Oberfläche,
g. Rufsfreie Flamme,
h. Verhalten zum Kupferoxyd u. s. w.

Anderseits von den fetten Oelen weicht er ab durch
a. Flüchtigkeit der Fettflecke auf Papier,
b. Destillirbarkeit ohne Zersetzung,
c. Flüchtigkeit ohne Rückstand,
d. Krachen mit Kork am Glase,
e. Unwirksamkeit auf Bleioxyd,
f. Unverseifbarkeit,
g. Unfähigkeit mit Selen sich zusammenschmelzen zu lassen,
h. Ueberhaupt Unlöslichkeit mit Alkalien,
i. Ungleich geringeres specifisches Gewicht,
k. Geringe Fettigkeit für's Gefühl,
l. Grofse Dünnflüssigkeit.

Von allen beiden zugleich unterscheidet er sich aber noch durch
a. Unzersetzbarkeit durch negative einfache Körper bis zum Grade seiner Siedhitze,
b. Unzerstörbarkeit in concentrirter Schwefel- und Salpetersäure,
c. Seine Widerstandskraft gegen die Reaction von oxydirenden wie deshydrogenisirenden Körpern überhaupt.

Die Chemie wird, ich wage die Vermuthung auszusprechen, schwerlich lange mehr die fettartigen Erzeugnisse der trockenen Destillation den sogenannten Oelen beizählen. Mit dem Ausdruck Oele werden wir bald dahin gerathen, wo wir mit dem Worte Salz stehen, über dessen Begriffsbestimmung ich die ver-

sammelten Naturforscher zu Heidelberg nicht zur Einigkeit kommen sah. Worte, deren Begriffe in keine festen Gränzen mehr einzuschliefsen sind, kann die Wissenschaft nicht ferner brauchen, und thut man am besten, sie der Technik, von der sie ursprünglich in der Kindheit der Wissenschaft entlehnt waren, als ausgebraucht wieder zurückzugeben. Wollte man aber die Wortbezeichnung Oele auf die natürlichen fetten Oele wieder einschränken, von denen sie ausgegangen ist, und nur gleichnifsweise Stoffen von einigen ähnlichen Eigenschaften beigelegt wurde: so würde man für Klassification und Terminologie Freiheit gewinnen, die Producte der trockenen Destillation, die, wie man sieht, mit den bekannten ölartigen Körpern sich nicht vergleichen, würden nicht mehr mit ihnen zusammengezwängt werden müssen, und würden vielleicht unter eine eigene Kategorie sich neu gruppiren lassen. Diese Bemerkungen sind vielleicht hier noch vorzeitig, aber sie entquellen einem unwillkürlichen Streben gegen die unnatürliche Ordnung, nach welcher die zarten Gebilde des organischen Wachsthums und Lebens mit den gewaltsamen Erzeugnissen der Verkohlung und des Feuers im Systeme jetzt noch zusammengejocht stehen. Nach diesem bin ich der Meinung, dafs man das Eupion weder den ätherischen, noch den fetten Oelen beizählen könne, will aber die Entscheidung, wohin man es zuzutheilen habe, stärkeren Männern vom Fache überlassen.

Die Entscheidung dessen heischt nothwendig eine Analyse in die entfernteren Bestandtheile, und ich begegne hiert ohne Zweifel einer Mifsbilligung, dafs ich diese nicht beibringe. Ich habe dieser Unterlassung

mich schon in meiner Abhandlung über das Paraffin schuldig gemacht; jedoch in beiden Fällen nicht ganz unvorsätzlich. Meine Untersuchung beabsichtet vordersamst blos eine Scheidung und Darlegung der Producte der trockenen Destillation, also eine Zerlegung des Holzessigs, Theers u. s. w. in ihre einfach näheren Bestandtheile; ich mufs mich begnügen, diese für sich zu isoliren, und ihnen so weit nachzugehen, bis ihre Individualität sicher gestellt ist; mehr würde mich von meinem Ziel abführen. Eine Analyse der herausgefundenen näheren Bestandtheile in ihre entfernteren elementaren macht aber ein Studium dieser Stoffe für sich wieder aus, und ist eine zweite Arbeit, die jenseits meines Planes liegt, daher ich sie vordersamst Anderen überlassen mufs, die auf dem von mir betretenen Pfade weiter zu gehen Lust haben sollten. Auch bin ich des Dafürhaltens, dafs, ehe man eine solche Analyse mit zureichender Sicherheit vornehmen kann, man die Entwickelung meiner Arbeit besser abwarten würde, weil die empyreumatischen Stoffe alle ungemein in einander verwickelt sind, und die Eigenschaften des einen immer auf die Beurtheilung des Grades der Reinheit des Andern Einflufs haben. Wir werden dann eine Reihe constanter chemischer Proportionen erhalten, die sich vielleicht auf erfreuliche Weise in Lücken einreihen, die noch offen stehen; damit diese aber mit dem Experimente genau zusammenfallen können, sollten wir die Aufklärungen abwarten, die zur Erzielung ihrer höchsten Reinheit aus ihrer sämmtlichen Kenntnifs hervorgehen werden. Diese Arbeit mufs mit ihren Theilen ein integrirendes Ganze bilden, wel-

ches mit der Analyse der näheren Bestandtheile in die entferntere schliefst.

Dafs das Eupion, nicht blos im Thiertheer, in welchem ich es hier nachwies, sondern auch im Pflanzentheere vorhanden, also überhaupt Erfolg der trockenen Destillation organischer Körper sey, habe ich zwar in der Einleitung berührt, mufs es aber hier noch mit mehr Bestimmtheit aussprechen. Die Methode der Darstellung aus letzteren ändert sich wohl etwas Weniges ab, bleibt aber dem Wesen nach auf dieselben Grundsätze gestützt, und bedarf daher hier einer besondern Auseinandersetzung nicht. Immer aber, diefs möge man nie übersehen, ist sie erst dann vollendet, wenn das Eupion rufsfrei brennt, und sein specifisches Gewicht 0,740 nicht überschreitet, wovon das erstere durch einen Hinterhalt von anderen empyreumatischen Substanzen, das letztere durch einen Antheil Paraffin verhindert wird, welches ebenfalls rufsfrei brennt. So lange, bis man dieses Ziel erreicht, mufs man die Behandlung mit Schwefelsäure, Salpetersäure und die Destillation mit Wasser wiederholen.

Aus gleichem Grunde, wie ich schon beim Paraffin gethan, mufs ich auch das Eupion, weil es im Thiertheere, Pflanzentheer und Steinkohlentheere zugleich vorkommt, für ein Erzeugnifs der trockenen Destillation halten, und vermag dem Verdachte, dafs es ein Auszügnifs aus den destillirten organischen Substanzen seyn könne, nicht Raum zu geben.

Noch mufs ich dem Einwurfe zu begegnen suchen, dem ich von Manchen entgegensehe, dafs die Art, wie ich das Eupion darstelle, keine sehr sichere Gewähr für meinen Ausspruch leiste, dafs dasselbe

ein Erzeugnifs der trockenen Destillation sey; in der Schwefelsäure, Salpetersäure, im Aetzkali seyen die mächtigsten Reagentien in Mitwirkung gezogen worden, und sie können dasselbe eben so gut aus dem Theere erzeugt, als es von demselben gereinigt haben. Dieser Einwurf verliert aber sein Gewicht, wenn man sich erinnert, dafs dieser neue Stoff, wie ich in der Einleitung angab, sich schon aus dem Theere durch Weingeist ausscheiden läfst, zwar nicht absolut rein, sondern noch mit Paraffin, brenzlichem Farbestoff u. s. w. vermengt, aber schon mit seinen Haupteigenschaften so hervortretend, dafs sein Daseyn noch vor aller Einwirkung von Säuren und Alkalien nicht zu verkennen ist, und ich eben dort die ersten Wahrnehmungen desselben machte. Auch haben schon viele meiner Vorgänger in mancherlei Versuchen über die Theere die Beobachtung gemacht, dafs die Theeröle unter verschiedenen Umständen vom Alkohol bald mit Leichtigkeit, bald fast gar nicht aufgelöst werden, und dafs Schwefelsäure und Kali auf dieselben bisweilen alle Reaction verläugneten, die sie doch unter anderen Umständen mit Heftigkeit äufserten. Ein Durchblättern der hierüber vorhandenen Literatur liefert davon viele Andeutungen. In allen diesen Fällen waren die Theeröle durch vorgängige Behandlung in ein solches Verhältnifs der Mischungstheile gebracht worden, dafs das Eupion in ihnen vorwaltete, und sein Charakter in der Mischung der herrschende wurde; einen Hauptzug in demselben macht ferner gerade *die Stärke seiner Constitution* aus, die es seiner Herkunft aus der Verkohlungshitze verdankt, und kraft dessen es der Einwirkung der stärksten Reagentien trotzt.

Unter allen öligen Substanzen überhaupt könnte es einzig und allein das leichtere Oelgasöl *Faraday's* seyn, welches gegen die Eigenthümlichkeit des Eupions eine Anfechtung möchte versuchen können. Wenn es gegen alle andere durch seine überlegene Leichtigkeit sicher gestellt ist, so wird es hierin doch von jenem noch übertroffen; und dieſs erheischt um so dringendere Berücksichtigung, als sich noch der Umstand hinzugesellt, daſs beide Flüssigkeiten zugleich entstehen, und von ein und derselben trockenen Destillation ihr Daseyn ableiten. Es könnte also, nicht ohne einigen Schein von Grund, der Einwurf erhoben werden, daſs das Eupion möglicher Weise eine Verbindung von Oelgasöl mit Paraffin seyn könnte. Eine solche Ansicht halte ich jedoch für entschieden unzulässig, weil, *erstens*, nach *Faraday* der Dampf des Oelgasöls, das 0,627 Eigengewicht hat, Chlorgas unter Entwickelung von Wärme zu einem Oele verschluckt, das schwerer ist, als Wasser, und farblos, mit überschüssigem Chlor Salzsäure bildet, und sich dann in eine zähe Flüssigkeit von Anderthalbchlorkohlenwasserstoff umbildet, von allen solchen Erscheinungen aber bei Behandlung des Eupions mit Chlor sich von weitem keine Anmeldung zeigt, während man doch dem Chlor eine das Paraffin weit überwiegende Verwandtschaft zum Oelgas einzuräumen, nicht umhin könnte; — weil, *zweitens*, Vitriolöl Oelgasöldampf unter groſser Wärme-Entwickelung in Menge verschluckt, sich damit stark schwärzt, einen Geruch entwickelt, und mit Salzbasen Salze bildet, welche nicht minder auf Weinschwefelsäure deuten, als das Oelgasöl seiner Zusammensetzung selbst nach auf Doppelt-

kohlenwasserstoff, von welchem allem aber das Eupion in seinem Verhalten ferne bleibt; — weil, *drittens*, letzteres bei einer Kälte von — 20 ° C. noch nicht fest wird, welches mit der leichten Krystallisirbarkeit des Paraffins in gemeiner Lufttemperatur nicht gut zusammenstimmt; — weil, *viertens*, es zum Sieden die hohe Wärme von 169 ° C. bedarf, welches umgekehrt mit der großen Flüchtigkeit des Oelgasöles, welches weit unter 0° C. siedet, in zu starken Widerspruch tritt u. s. w. Dieß Alles, dem man noch Manches hinzufügen könnte, beweiset indeß zur Genüge, daß im Eupion kein Oelgasöl enthalten seyn könne, am wenigsten in einer so schwachen Verbindung, wie die mit dem Paraffin seyn müßte, folglich eine solche Vermuthung keinen haltbaren Einwurf gegen die relative Einfachheit des Eupions abgeben kann.

Wenn es einmal gelingen wird, die Abscheidung des Eupions aus den Theeren wohlfeil genug zu vollbringen, so ist sehr wahrscheinlich, daß diese Substanz in den Kreis der wirthschaftlich nutzbaren Materialien wird gezogen werden können. Denn da sie hell, klar, rußfrei und mit Docht brennt, so eignet sie sich zu einem Leuchtmaterial, das dem feinsten Oele nichts nachgiebt, nicht schmiert, den Docht nicht verdickt, an der Luft nicht verharzt, in der Kälte nicht erstarrt u. s. w. Rechnet man noch hinzu, daß man für alle die Benützungen, wo nicht Kälte mit ins Spiel kommt, das Paraffin davon nicht zu scheiden braucht, sondern darin belassen und gemeinschaftlich mit ihm zur Beleuchtung anwenden kann: so wird man hierin einen merklichen Vorschub finden, den beide für die technische Benützung sich wechselseitig einander lei-

sten. — Aber auch die reine Wissenschaft wird vielleicht das Eupion zu einigen Dienstleistungen in Anspruch nehmen können. Die analytische Chemie, besonders die organische, wird von einem Stoff Anwendung machen können, der seine Integrität in so zahlreichen und seltenen Fällen behauptet, wie fast kein anderer in der Reihe der ölartigen, die wir kennen; in allen jenen Fällen, in welchen ein so zusammengesetzter Körper, wie z. B. das Terpenthinöl, nur sehr eingeschränkte und unzureichende Aushülfe zu leisten vermag, wird man sich mit ungleich gröfserer Sicherheit an das Eupion wenden können.

---

2. *Ueber das Sulphosinapisin, eine früherhin als Schwefelsenfsäure bezeichnete, im Senfsamen enthaltene eigenthümliche Substanz,*

von

Henry d. S. und *Garot*.*)

Die Herren *Henry* und *Garot* sind, durch die unlängst publicirte Arbeit von *Pelouze***) über die Nichtexistenz der von ihnen früher aufgestellten Schwefelsenfsäure, veranlafst worden, die Untersuchung dieses Gegenstandes wieder aufzunehmen. Sie sind zu interessanten Resultaten gelangt, wodurch einerseits ihre früheren Angaben zum Theil bestätigt und berichtigt werden, anderseits die Nichtexistenz von Calciumschwefelcyanür im Senfsamen gegen *Pelouze*'s Angabe dargethan wird. Sie überzeugten sich, dafs die

*) Aus dem *Journ. de Pharm.* etc. Jan. 1831. S. 1 ff. im Auszug übersetzt von *Ad. Duflos.*

**) *Jahrb. d. Ch. u. Ph.* 1830. III. S. 468 ff.

früher von ihnen im Senfsamen entdeckte und als Säure bezeichnete Substanz, sich allerdings als eigenthümlich darstelle, im reinen Zustand aber der Eigenschaften einer Säure ermangele und sich neutral verhalte, daher sie auch die frühere Benennung *acide sulphosinapique* in *Sulphosinapisine* umgewandelt haben; sie fanden ferner, dafs der Irrthum des Herrn *Pelouze* in der Eigenschaft dieser Substanz, unter günstigen Umständen sehr leicht in Schwefelblausäure, deren Elemente sie enthält, überzugehen, ihren Grund habe.

Darstellung des Sulphosinapisins.

Senfsamen wird gröblich gepülvert, und in einem kupfernen Kessel mit dem fünf bis sechsfachen Gewichte destillirten Wassers einen Augenblick aufgekocht. Während des Aufkochens verdickt sich die Substanz und das Gefäfs wird ein wenig gebräunt, ohne dafs sich jedoch dabei ein schwefeliger Geruch entwickelt, welchen man nach kurzer Zeit bemerkt, wenn das Magma dem Zutritte der Luft überlassen wird. Die durchgeseihte, gelb gefärbte, gewöhnlich trübe und merkliche sauer reagirende Flüssigkeit liefert bei raschem Abdampfen im Wasserbad eine honigdicke, gelbliche, trübe Masse von merklich bitterem Geschmack und dem Osmazom ähnlichen Geruche. Dieses Product liefert durch Behandlung mit dem 6- bis 8fachen Gewicht Alkohols von 40° B. (0,800) eine kaum sauer reagirende Tinctur, von gelber Farbe, welche die Eisenoxydsalze sehr stark röthet, und bei der Prüfung durch Reagentien keinen bemerkbaren Kalkgehalt anzeigt.

Die in Alkohol unlösliche Masse ist dick, schmie-

rig, sehr sauer, besteht zum gröſsten Theil aus einer gummösen Substanz, Farbestoff, phosphorsaurem Kalk, und enthält ohne Zweifel auch die von *Pelouze* bemerkten sauren apfelsauren und citronensauren Kalksalze.

Die geistige Lösung liefert durch Destillation ein flüchtiges Product, welches die Eisenoxydlösung nicht röthet, und hinterläſst einen braunrothen, syrupartigen, durchsichtigen Rückstand, der bei langsamer Abkühlung krystallisirt, beim Umrühren zu einer körnigen, gelblichen Masse gesteht. Diese Masse wird durch Auspressen zwischen leinene Tücher von der Mutterlauge getrennt, durch wiederholte Auflösung in Alkohol gereinigt, durch Behandlung mit Aether, von dem beigemischten, in letzterem Lösungsmittel auflöslichen, röthlichen Stoffe befreit und endlich mittelst langsamen Erkaltens der heiſsen geistigen oder wässerigen Lösung in Krystalle gebracht.

Also gereinigt erscheint nun das *Sulphosinapisin* in Gestalt von kleinen, blumenkohlähnlichen Warzen, oder auch von perlmutterartigen, prismatischen, sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirt. Es ist weiſs, geruchlos, und besitzt einen bittern Geschmack, welcher nach einiger Zeit einige Aehnlichkeit mit dem des Senfes darbietet; es ist im Vergleich zu seinem Volum sehr leicht, in Alkohol und Wasser löslicher in der Wärme als in der Kälte, und liefert stets eine gelbe Lösung, wie weiſs es auch gewesen sey.

Die Auflösung röthet weder Lackmus- noch Malventinctur, noch die damit gefärbten Papiere.

Der Wirkung der Wärme ausgesetzt schmilzt es anfänglich zu einer gelben Flüssigkeit, zersetzt sich

dann und liefert kohlensaures und hydrothionsaures Ammoniak, ein braunes Oel und eine voluminöse Kohle, ohne Spuren von Kalk, Natron, Kali u. dgl. m.

Zusammensetzung.

Die nach von den Verfassern bereits früherhin beschriebenen Verfahrungsweisen ausgeführte Analyse des Sulphosinapisins lieferte für 100 Theile desselben:

Kohlenstoff	50,504
Wasserstoff	7,795
Stickstoff	4,940
Schwefel	9,657
Sauerstoff	27,104
	100,000.

Diese Resultate, welche den Stickstoff und Schwefel fast in demselben Verhältnisse wie im Schwefelcyan darbieten, geben zu der Ansicht Raum, das Sinapisin als eine Verbindung der Elemente des Schwefelcyans mit einer ternär zusammengesetzten organischen stickstofffreien Substanz zu betrachten, in welcher Beziehung die Verfasser dessen theoretische Zusammensetzung folgendermafsen darstellen:

Schwefel	9,657	Schwefelcyan	19,017
Kohlenstoff	4,340		
Stickstoff	5,020		
Kohlenstoff	46,164	„ „ „	81,063
Wasserstoff	7,795		
Sauerstoff	27,104		

oder

Kohlenstoff	50,504
Wasserstoff	7,795
Stickstoff,	5,020
Schwefel	9,657
Sauerstoff	27,024
	100,000.

So enthält demnach das Sulphosinapisin alle zur Entwickelung von Schwefelblausäure erforderlichen Grundstoffe; gewisse Reactionen reichen hin um diese Säure zu erzeugen, und es ist nicht mehr auffallend, dafs diese beiden Körper sich ziemlich ähnlich verhalten, da sie einander so nahe stehen.

Wirkung der Säuren.

Reine Salpetersäure verändert das Sinapisin sehr schnell unter bedeutender Entwickelung rother Dämpfe und Erzeugung einer lebhaft rothen Farbe. Die Flüssigkeit enthielt viel Schwefelsäure.

Salzsäure löst es auf und färbt es grün; beim Erwärmen wird ein sehr starker Geruch nach Blausäure bemerkbar.

Schwefel- und *Phosphorsäure* auf die mit Wasser verdünnte Substanz gegossen und damit destillirt, lieferten ein viel Schwefelblausäure enthaltendes Product. Auch fand bei Anwendung der ersteren Säure Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas Statt.

Das flüchtige Product röthete Lackmuspapier stark, ertheilte dem salzsauren Eisenoxyd eine tief carmoisinrothe Farbe, und lieferte mit schwefelsaurem Kupferoxyde, welchem schwefelsaures Eisenoxydul zugesetzt worden war, einen weifsen Niederschlag. Das durch Sättigung mit Kali erhaltene Salz war zwar gefärbt, besafs aber alle Eigenschaften eines Sulphocyanürs.

Chlor, sowohl gasförmiges als flüssiges, erzeugte durch Berührung mit dem im Wasser vertheilten Sulphosinapisin eine braunrothe, in roth und gelb übergehende Färbung; man bemerkte zugleich einen Geruch nach Blausäure und die Flüssigkeit enthielt Schwefelsäure.

Wirkung der Alkalien.

Ammoniak löst die Substanz schnell mit gelber oder orange Farbe auf; durch Verdampfen erzeugen sich kleine, glänzende, zuweilen röthliche Krystalle, welche frei von Alkali sind und kaum veränderte Substanz zu seyn scheinen. Mit der Zeit geht die ammoniakalische Mischung in grün über.

Kali und *Natrum*, in wässeriger Lösung mit dem Sulphosinapisin in Berührung gebracht, ertheilen demselben eine gelbe, in orangenroth und grün übergehende Färbung. Die concentrirte und eingetrocknete Flüssigkeit entwickelt alsdann einen immer zunehmenden Geruch nach ätherischem Senföle. Beim Erhitzen kommt der Rückstand in Fluſs, besonders bei Anwendung von Kali, gleichwie es mit dem Sulphocyanür dieser Base der Fall ist; als Rückstand bleibt Kohle mit schwefelsauren Salzen und Sulphuriden gemengt zurück. Die Sulphocyanüren, welche sich gebildet hatten, sind hierbei durch die organische Substanz zersetzt worden; denn wenn man die Masse nicht erhitzt, sondern auflöst, mit Schwefelsäure genau sättigt, abermals zur Trockne verdampft und durch Alkohol von 0,800 wieder aufnimmt, so erhält man eine Flüssigkeit, welche durch Verdampfung zwar keine deutlichen Krystalle liefert, aber wohl alle hauptsächlichen Merkmale der Sulphocyanüren darbietet, nämlich starke Röthung der Eisenoxydsalze, und Erzeugung eines weiſsen Niederschlags mit Kupferoxydsalzen unter Einfluſs eines desoxydirenden Körpers.

Kalkhydrat, mit Wasser verdünnt und mit der Substanz in Berührung gesetzt, färbt letztere sogleich

gelb. Durch Aufkochen, nach abermaligem Zusatze von Wasser, wurde die Masse dick und nahm Orangefarbe an. Ein Antheil der also beschaffenen Substanz wurde mit der schicklichen Menge Wassers verdünnt, mit der gehörigen Menge Oxalsäure, welche die Färbung zerstörte, sorgfältig zersetzt, das Ganze bei gelinder Wärme verdampft und durch Alkohol wieder aufgelöst. Das Sulphosinapisin krystallisirte aus dieser Auflösung mit allen seinen ursprünglichen Eigenschaften heraus. Ein anderer Antheil, im Sandbade bis zur merklichen Entwickelung des Geruches nach ätherischem Senföl eingetrocknet, gab einen gelblichweifsen Rückstand, welcher gepülvert, mit kaltem Wasser behandelt und dann filtrirt, eine gelblich gefärbte Flüssigkeit lieferte, die mit doppelt-kohlensaurem Kali versetzt, abermals filtrirt, abgedampft, von Neuem in Alkohol aufgelöst und wieder abgedampft, schwach gefärbte, nadelförmige Krystalle von Kalium-Schwefelcyanür, mit allen diesem Salze zukommenden Merkmalen, hinterliefs.

Baryt brachte dieselben Erscheinungen wie die Alkalien hervor.

Aufserdem erwähnen die Verfasser noch als bemerkenswerth und als Ursache ihres früheren Irrthums, welchem zufolge sie das Sinapisin als eine Säure betrachtet hatten, dafs wenn diese Substanz mit verdünnten wässerigen Lösungen der ebengenannten alkalischen Stoffen behandelt wird, sie sich darin auflöst und beim Verdampfen mit Zurückhaltung veränderlicher Mengen von den Alkalien wieder heraus krystallisirt.

es fand in der That eine Umwandelung desselben in Ammoniak und Oxalsäure Statt, als es in Berührung mit Wasser unter einem Drucke von 24 Atmosphären einer Temperatur von 224° ausgesetzt wurde.

Nachschrift des Herausgebers.

Vorstehende Notiz ist ein Auszug aus der zweiten (am 6. Dec. 1830 im Pariser Institute gelesenen) Denkschrift der genannten Verfasser *über die neutralen stickstoffhaltigen organischen Substanzen*, in welcher sie fortfahren Argumente vorzulegen für die in der ersten Denkschrift über das Asparagin, (N. Jahrb. I. S. 314 ff) und namentlich am Schlusse derselben (S. 330 ff) aufgestellten Sätze über die Umwandelung der animalischen, oder organischen stickstoffhaltigen Substanzen überhaupt, unter der Einwirkung von Alkalien und Säuren, des Wassers und der Wärme. Wie wenig Gewicht auch auf die elementaren Analysen der Herren Verfasser, so wie auf ihre vermeintlichen Verbesserungen der dabei einzuschlagenden Methoden zu legen seyn wird: so dankenswerth sind doch die von denselben unternommenen Untersuchungen über diese Umwandelungen, die einen vielversprechenden Cyclus erweitern helfen, der, mit des trefflichen *Wöhler's* künstlichen Harnstoff begonnen, eine Umgestaltung und fortschreitende Ausbildung der organischen Chemie umfassen wird, von welcher man früherhin kaum Ahnungen, viel weniger klare Vorstellungen hatte. Gewiſs betrachtet der Schreiber dieser Zeilen sie nicht blos deſshalb mit besonderer Vorliebe, weil sie mit seinen eigenen, bisweilen auch im Jahrbuch ausgesprochenen Ideen, in ihm so erfreulichem Einklange stehen.

Die Anknüpfungspuncte vorstehender Thatsachen

an andere der Aufmerksamkeit werthe neuere Untersuchungen, so wie die hieraus hervorgehenden Gesichtspuncte, aus denen manche derselbe zu erweitern oder auch zu berichtigen seyn dürften, aufzusuchen, möge dem Leser selbst überlassen bleiben; aber die aufser den vorstehenden neueren Erfahrungen über das Oxamid in jener Abhandlung verzeichneten Andeutungen und Thatsachen in kurzen Umrissen hier auch noch hervorzuheben, wird an seinem Platze seyn.

In einem *zweiten* Abschnitte bezeichnen die Verfasser nämlich das bekannte Verhalten des Stickstoffoxydgases gegen Alkalien und Säuren als auf denselben Principien beruhend, indem sie besonders auf die Bildung von salpeteriger Säure ($\dot{\ddot{N}}^{2}$) durch Absorption eines Stickstoffoxyd- und Sauerstoffgas-Gemenges sowohl von Alkalien als von Säuren, namentlich von concentrirter Schwefel- und Salpetersäure hinweisen, und zugleich bemerken, dafs auch bloses Stickstoffoxydgas, ohne Beimengung von Sauerstoffgas, unter ähnlichen Umständen dieselbe Umwandelung erleide. Die Einfachheit in der Zusammensetzung dieser Körper bürgt den Herren Verfassern die Allgemeinheit der von ihnen vertheidigten Grundsätze, was man ihnen gern, vielleicht in noch gröfserer Ausdehnung, als sie selbst zu erwarten scheinen, zugeben wird. Auch für die mannigfachen Zersetzungen und Umwandelungen des Cyans und vieler Verbindungen desselben, im Contacte mit Wasser und Alkalien u. s. w. hoffen die Herren Verfasser auf diesem Standpuncte mit der Zeit vollständige Aufklärung. Die neueren wichtigen Entdeckungen auf diesem Felde scheinen den französischen Chemikern indefs noch nicht bekannt zu seyn.

In einem *dritten* Abschnitte stellen die Herren Verfasser auch das vorhin (S. 161 ff) beschriebene *Sulphosinapisin* in dieselbe Kategorie, insofern sich dasselbe als eine Verbindung von Schwefelcyan mit einer nach bestimmten Verhältnissen ternär zusammengesetzten Substanz (C^2H^5O oder $C^2H^3 + H^2O$) darstellen, und das Verhalten derselben gegen gewisse Säuren und Metalloxyde, unter deren Einflusse sich Schwefelblausäure daraus bilde, gleichfalls auf die mehr besprochenen Gesetze zurückführen lasse.*) Dieser Körper verdient alle Aufmerksamkeit und giebt zu interessanten Combinationen Raum.

Ein *vierter* Abschnitt enthält endlich noch Andeutungen über die detonirende Substanz, welche sich durch Einwirkung der Salpetersäure auf animalische Stoffe erzeugt, die ihrer Meinung nach, immer wesentlich aus salpetersaurem Ammoniak, entweder allein, oder gemengt mit anderen, nach der verschiedenen Natur der behandelten Körper veränderlichen, Substanzen bestehen müsse — ein Ausspruch, welcher wenig Beifall finden dürfte. Selbst *Liebig's* Kohlenstickstoffsäure, anderer Thatsachen nicht zu gedenken, scheint den Herren Verfassern sonach nicht beigefallen zu seyn.

Uebrigens sprechen die Herren Verfasser schließlich noch die Ansicht aus, daß das Wasser meist nur als Lösungsmittel die Wirkung der Säuren und Alkalien unterstützen möge, und in den meisten Fällen wohl durch andere Lösungsmittel sich werde ersetzen lassen, außer da, wo Wasserelemente bei der Umbil-

*) In ihrer Abhandlung über das *Sulphosinapisin* deuten die Herren Verfasser beiläufig auch auf dessen verwandte Natur mit dem *Amygdalin* hin.

dung gebunden werden, wie beim Oxamid u. a. m. In der That mögen die Fälle verschieden seyn, und das mächtige Neutralisationsbestreben starker Basen und Säuren eine Hauptrolle spielen bei solchen Umwandelungen, worauf schon längst bei verschiedenen Gelegenheiten auch in diesem Jahrbuche hingewiesen wurde, als auf allgemeingültige, aus Thatsachen abgeleitete, und mit den Grundlehren der Chemie im vollkommensten Einklange stehende Gesetze. Indeſs werden auch *Wasser* und *Feuer* einen andern Gegensatz bilden, dessen wichtiger Einfluſs auf gewisse Umbildungen durch Thatsachen unverkennbar genug vor Augen liegt. Nur an die isomerischen Umwandelungen mag in dieser Beziehung erinnert werden, insofern diese hauptsächlich auf der einen Seite vom Wasser, auf der andern von höheren Temperaturen eingeleitet zu werden scheinen. Kaum ist irgend eine Arbeit in dieser Beziehung belehrender, als die neueren trefflichen Untersuchungen zweier der ausgezeichnetesten Chemiker, auf welche das Vaterland mit Recht stolz seyn darf, der Herren *Wöhler* und *Liebig* über die Cyansäuren (in *Poggendorff's* Annalen Bd. 20. S. 369 — 400). Es sey erlaubt diese Behauptung an einigen Hauptmomenten nachzuweisen, die wir für unsern Zweck daraus hervorheben wollen.

Die Herren Verfasser fanden bekanntlich, daſs die von *Sérullas* entdeckte Cyansäure auſser Sauerstoff auch Wasserstoff enthalte, nannten dieselbe *Cyanursäure*, als eine aus dem Harn oder Harnstoffe darstellbare Cyan haltige Säure, und *Wöhler's* Cyansäure, die nach der Entdeckung jener andern Säure cyanige Säure

genannt werden zu müssen schien, erhielt demnach ihren ursprünglichen Namen wieder.

Diese *Cyanursäure*, welche durch ungemeine Beständigkeit, geringe Flüchtigkeit, verschiedene Sättigungscapacität u. s. w. auffallend abweicht von *Wöhler's* Cyansäure, geht in höherer Temperatur, wenn sie, unter Abschlufs der Luft, bis zum anfangenden Glühen erhitzt wird, während die verflüchtigten Producte in stark, unter den Gefrierpunct, abgekühlten Gefäfsen aufgefangen werden, über in *liquide Cyansäure* oder *Einfach Cyansäurehydrat*:

$$C^3N^3H^3O^3 = 1\tfrac{1}{2}\,(C^2N^2O + H^2O),$$

welche in Berührung mit gröfseren Quantitäten Wasser, durch Bindung von neuen 2 Aequ. desselben, unter gleichzeitiger Zerlegung des ganzen Wassergehaltes, wieder in *doppeltkohlensaures Ammoniak* umgewandelt wird unter freiwilliger Erwärmung:

$$C^2N^2O + 3H^2O = 2CO^2 + N^2H^6,$$

während dieselbe liquide Säure, unter Ausschlufs von Wasser und Luft, schon bei 0° Temperatur, und noch schneller in höherer, unter freiwilliger Erwärmung in einen neuen, mit der Cyanursäure isomerisch zusammengesetzten, Körper sich umwandelt, der defshalb, und weil er weder im Wasser, noch in Salz- und Salpetersäure sich löst, den (wohl nicht ganz passenden) Namen der *unlöslichen Cyanursäure* erhalten hat, obwohl er ein neutraler Körper zu seyn scheint:

$$C^2N^2O + H^2O = C^2N^2H^2O^2.$$

In höherer Temperatur wird dieser Körper gleich der Cyanursäure wiederum in liquide Cyansäure umgebildet, von Alkalien in gewöhnliche Cyanursäure. Ist die unlösliche Cyanursäure wasserhaltig, so scheint

zugleich auch Cyansäure, oder vielleicht auch nur kohlensaures Ammoniak, nach ebenerwähnten Gesetzen erzeugt zu werden.

Gleich der gewöhnlichen Cyanursäure widersteht die unlösliche aber der Einwirkung der stärksten Säuren, als der concentrirten Salzsäure, der rauchenden Salpetersäure und erhitztem Königsscheidewasser, nicht aber der concentrirten Schwefelsäure, von welcher die gewöhnliche Cyanursäure, in reinem Zustande, hingegen gleichfalls nicht angegriffen wird. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt die unlösliche Cyanursäure, bei gelinder Erhitzung, in *Kohlensäure* und *Ammoniak*, welches letztere mit der Schwefelsäure verbunden bleibt, ohne Zweifel unter Bindung von Wasserbestandtheilen:

$$C^2N^2H^2O^2 + 2H^2O = 2CO^2 + N^2H^6.$$

Aus vorstehenden Thatsachen werden andere merkwürdige Zersetzungen und Umwandelungen leicht von selbst klar werden. So liefert das neutrale cyanursaure Kali in höherer Temperatur, (in welcher die Cyanursäure an und für sich zersetzt wird), unter Hinterlassung von cyansaurem Kali, *kohlensaures Ammoniak*, das doppeltsaure cyanursaure Kali hingegen *Cyansäure*, die sich in sogenannte unlösliche Cyanursäure (zum Theil auch wohl in kohlensaures Ammoniak) umwandelt;

$$C^3N^3H^3O^3 + KO = (C^2N^2O + KO) + (CO^2 + NH^3)$$

und

$$C^6N^6H^6O^6 + KO = (C^2N^2O + KO) + ([2C^2N^2O + 3H^2O] = [C^4N^4H^4O^4 + H^2O] = [C^3N^3H^3O^3 + (CO^2 + NH^3)]).$$

Hätte die Cyanursäure mit der Cyansäure gleiche

Sättigungscapacität, so würde das neutrale Salz nur Wasser entwickelt haben.

Begreiflich ist nun ferner, warum die cyansauren Salze, in wässeriger Lösung durch Säuren zerlegt, Kohlensäure, mit etwas Cyansäuregas gemengt, entwickeln, während Ammoniak in der Flüssigkeit zurückbleibt, bei Anwesenheit von wenigem Wasser in den Salzen oder in der Säure aber liquide Cyansäure ausgegeben, die sich schnell in sogenannte unlösliche Cyanursäure umwandelt. Der auffallende Umstand, daſs Essigsäure trockenes cyansaures Kali in cyanursaures umwandelt, läſst sich ebenfalls leicht erklären durch die über die Verwandtschaft der Essigsäure überwiegende Verwandtschaft der Cyanursäure, deren geringere Sättigungscapacität als die der Cyansäure und deren groſse Neigung zur Bildung eines doppeltsauren Salzes mit Kali (a. a. O. S. 337).

Ueberhaupt wird man sich alle diese Umwandelungen, bei gehöriger Rücksichtnahme auf die hier besprochenen und auf andere, gleich diesen längst bekannte, chemischen und physikalischen Grundlehren (wobei besonders auch des scharfsinnigen *Berthollet* sogenannte fremde Kräfte nicht übersehen werden dürfen) mit Leichtigkeit erklären können. So veranlaſst z. B. die Wärme, vermöge ihrer allgemeinen Tendenz, die Körper, welche sie durchdringt, auszudehnen, die Bildung expansibeler Körper aus den nicht flüchtigen Cyanursäuren, sowohl der löslichen, als unlöslichen, Bildung von Cyansäure nämlich und von Wasser, deren Elemente in den erhitzten Körpern vorhanden sind, und zwar um so leichter, als die Verwandtschaft des Wasserstoffes zum Sauerstoff und de-

ren Neigung sich zu Wasser zu vereinigen, wie bekannt, in höheren Temperaturen so sehr wächst. Eben so ist dabei an die durch Wärme erhöhete elektrische Spannung und an die durch verschiedene Grade der Temperatur zu bewirkenden Umkehrungen elektrischer Polarität zu denken, welche einflußreichen Thatsachen, wie viele andere in den verschiedenen Gebieten der Elektricitätslehre, von unseren einseitigen elektro-chemischen Theorien noch viel zu wenig berücksichtigt werden, obwohl dieſs allerdings auch zum Theil erst nach tieferen und umfassenderen Forschungen mit Erfolge wird geschehen können.

Wasser und Cyansäure bestehen aber, obwohl sie in höherer Temperatur gebildet wurden, nur in sehr niedrigen Temperaturen (unter dem Gefrierpuncte) neben einander; in den zwischen beiden Grenzen inneliegenden Temperaturen wächst die elektrochemische Spannung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff, nach Maſsgabe der Temperatur-Erhöhung, schnell bis zur Wasserzerlegung, wodurch, wenn hinreichende Wassermengen vorhanden, doppeltkohlensaures Ammoniak gebildet wird, insofern der positive Kohlenstoff den negativen Sauerstoff, der negative Stickstoff den positiven Wasserstoff anzieht. So wie aber doppeltkohlensaures Ammoniak entstanden, wird es durch unzersetzte Cyansäure, deren Sättigungsbestreben offenbar die Ammoniakbildung fördert, alsbald wieder zersetzt, daher Kohlensäure-Entwickelung und Bildung von cyansaurem Ammoniak. Ist indeſs, wie in der liquiden Cyansäure nicht Wasser genug vorhanden zur Sättigung des Kohlenstoffes mit Sauerstoff und des Stickstoffes mit Wasserstoff, so scheint das Wasser

unzerlegt in der Weise aufgenommen zu werden, dafs Kohlenstoff und Stickstoff weder das chemische Band der Wasserbestandtheile vollständig zu lösen, noch die Wasserbestandtheile die Anziehung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff völlig aufzuheben vermögen, und es entsteht ein Körper, die sogenannte unlösliche Cyanursäure, in welchem alle Bestandtheile in einem gewissen Gleichgewichte gegenseitiger Anziehung sich befinden, worauf die grofse Beständigkeit dieses Körpers hinweist. Die Tendenz zur Salzbildung durch Wasserzerlegung spricht sich auch hier noch durch die neutrale, gewissermafsen salzartige Natur des entstandenen Körpers, der sogenannten unlöslichen Cyanursäure, aus. Kaum bedarf es wohl besonderer Hervorhebung, dafs gerade die vorstehenden Thatsachen recht interessante Beispiele der Umkehrung elektrochemischer Polarität bei verschiedenen Temperaturgraden darbieten. Auch der Umstand verdient als scheinbare Anomalie der gewöhnlichen Wärmetheorie einige Aufmerksamkeit, dafs ein in niederer Temperatur flüssiger Körper, liquide Cyansäure, durch mäfsige Temperaturerhöhung in einen festen Körper umgewandelt wird.

Durch Alkalien wird die sogenannte unlösliche Cyanursäure in die lösliche, von wirklich saurer Natur, durch das Sättigungsbestreben des Alkali's umgewandelt. Säuren wirken nicht darauf, aufser concentrirte Schwefelsäure, (welche, wahrscheinlich auf Kosten ihres Wassergehaltes, Kohlensäure und Ammoniak daraus bildet) ohne Zweifel, weil eine sehr kräftige prädisponirende Verwandtschaft dazu gehört, um Erzeugung von Ammoniak und Auflösung des Bandes

der Wasserbestandtheile auf der einen, und des Kohlen- und Stickstoffs auf der anderen Seite zu bewirken. Die elektrochemische Sprache würde sich, um dasselbe zu sagen, allerdings ein wenig anders ausdrücken. Da aber die wirkliche Cyanursäure auch selbst von concentrirter Schwefelsäure nicht zersetzt wird: so läſst sich schlieſsen, daſs die Elemente derselben lediglich in dieser Form im vollständigsten Gleichgewichte wechselseitiger elektrochemischer Anziehung sich befinden. Berücksichtigen wir hierbei nun endlich noch das, was über eine *vierte* isomerische Verbindung, *Liebig's* Knallsäure, auf Thatsachen gestützt, vermuthungsweise im N. Jahrb. I. 503 ff. u. 514 ausgesprochen worden, bei deren Abscheidung aus ihren Salzen durch Säuren nämlich meist Blausäure, auſser Kohlensäure und Ammoniak, gebildet zu werden scheint, so wie auch bei Erhitzung jener Salze, unter Ausschluſs von Luft, Cyanmetalle zurückbleiben: so irren wir vielleicht nicht, wenn wir glauben, hierdurch einige Haltpuncte gewonnen zu haben, um über die Art der Verbindung, in welcher die einzelnen Elemente in jenen vier isomerisch zusammengesetzten Körpern vereint seyn dürften, Vermuthungen wagen zu können, deren Natur, mit Rückblick auf das Vorstehende, durch nachfolgende Formeln hinreichend klar werden wird.

Lösliche Cyanursäure $= C^2N^2H^2O^2$ ($= \frac{2}{3}$ Aequ.)
Unlösliche Cyanursäure $= C^2O^2 + N^2H^2$
Liquide Cyansäure $= C^2N^2O + H^2O$ ($= 1$ Aequ.)
Liquide Knallsäure $= CNO^{1\frac{1}{2}} + CNH + HO^{\frac{1}{2}}$ ($= 1$ Aequ.)

Und rechnen wir noch 2 Aequ. Wasser hinzu, so erhalten wir einen *fünften* isomerisch zusammengesetzten Körper:

Doppelt kohlensaures Ammoniak $= C^2O^4 + N^2H^6$.

Indefs hiefse diefs vielleicht den Begriff der Isomerie etwas zu weit ausdehnen. Die beschränkende Bestimmung aber, dafs gleiche Sättigungscapacität zum Charakter isomerischer Körper gehöre, ist wohl etwas zu willkürlich und nicht ganz im Einklange mit den Thatsachen. Wenigstens könnten im vorliegenden Fall auch die beiden Cyansäuren nicht isomerisch seyn, da die unlösliche, wie es scheint, an und für sich ein neutraler Körper ist, der gar keine Sättigungscapacität besitzt. Giebt man aber einmal zu, dafs Körper bei isomerischen Umwandelungen ihre Sättigungscapacität verlieren können, wenn sie zuvor eine solche besafsen: so wird man auch die Möglichkeit veränderter Sättigungscapacität bei isomerischen Körpern dem Principe nach überhaupt eingestehen müssen. Ohnehin giebt es ja isomerische Körper, bei denen von Sättigungscapacität auch nicht einmal die Rede seyn kann. Körper von verschiedener chemischer Natur bei gleicher quantitativer elementarer Zusammensetzung, scheint die einfachste und naturgemäfseste Definition isomerischer Körper zu seyn, und jede weitere Nebenbestimmung nicht zur Sache zu gehören. Je gröfser die Zahl der Elemente und ihrer Aequivalente, in welchen dieselben zu einem Körper verbunden sind, und je wandelbarer die Affinitäten derselben, um so gröfser wird auch die Zahl der möglichen chemischen Verbindungen seyn, die gewifs nicht blos auf die Zahl *Zwei* wird reducirt werden können. Was der *Dimorphismus* für Form und die Anordnung der krystallinischen Körperdifferentiale, das ist die *Isomerie* für die innere chemische Natur und die Anordnung der chemischen Differentiale; ob beide gegen einander in gewisser Beziehung stehen,

wird die Folgezeit lehren, indefs dürften auch die Zahl möglicher verschiedenen Formen gleichartig zusammengesetzter Körper vielleicht nicht blos in den Schranken der Zweiheit eingeschlossen seyn.

Eine andere Reihe isomerischer Körper, welche *Wöhler* und *Liebig* uns kennen lehren, ist:

Harnstoff „ „ „ $= C^2N^4H^8O^2$
saures cyanursaures Ammoniak $= C\ N^2H^2O^2 + N^2H^6$
Cyansaures Ammoniak + 1 Aeq. Wasser $= C^2N^2O + N^2H^6 + H^2O$

Und vielleicht lernen wir noch einen *vierten* kennen:

Knallsaures Ammoniak $= CNO^{1\frac{1}{2}} + CNH + N^2H^6 + HO^{\frac{1}{2}}$

welches vielleicht durch Neutralisation der liquiden Knallsäure *Liebig's* mit Ammoniak genommen werden könnte; und nehmen wir hier noch 2 Aequ. Wasser dazu: so erhalten wir *fünftens*

Einfach kohlensaures Ammoniak $= 2(CO^2 + N^2H^6)$

Im Harnstoffe scheinen die Elemente im vollkommensten Gleichgewichte der Anziehung, daher die Beständigkeit, mit welcher er der Einwirkung der mächtigsten chemischen Agentien widersteht, obwohl diese nicht so grofs ist, als bei den Cyanursäuren.*) Die Verbindungsweise der übrigen Körper ergiebt sich aus den Formeln von selbst.

Auch bei dem Uebergange dieser Körper in einander bemerken wir ähnliche Umkehrungen elektrochemischer Polarität, wie bei der vorhin erwähnten Reihe isomerischer Körper. Treffen Cyansäure, Wasser und Ammoniak in mittleren Temperaturen zusam-

---

*) Die Zerlegungen des Harnstoffes durch mächtige Basen und Säuren, oder letzteren analog wirkende elektronegative Körper, verdienen eine neue Revision. So auch die detonirenden Niederschläge, welche einige Metalllösungen, namentlich Silberlösung, durch Harnstoff in Verbindung mit kaustischem Kali nach *Prout* liefern.

men: so bildet sich cyansaures Ammoniak; wird dieses einer höheren Temperatur ausgesetzt: so werden Wasserbestandtheile von den Elementen des cyansauren Ammoniaks in ähnlicher Weise gebunden, wie von der Cyansäure bei Bildung der unlöslichen Cyanursäure. Der Harnstoff ist unlösliche Cyanursäure mit den Elementen von 1 Aequ. Ammoniak verbunden. Aus der Raschheit der Umwandelung der liquiden Cyansäure in unlösliche Cyanursäure, und aus der großen Flüchtigkeit des Ammoniaks, welche die partielle Zersetzung vieler anderen Ammoniaksalze, namentlich solcher mit schwachen Säuren, schon in Temperaturen unter dem Siedpuncte bewirkt — und die an und für sich schwache Affinität der Cyansäure scheint durch die Tendenz zur Umwandelung in einen neutralen Körper, sogenannte unlösliche Cyanursäure, in höheren Temperaturen, durch Verlust ihrer Sättigungscapacität, noch mehr geschwächt zu werden — aus diesen Umständen läfst sich wohl die Thatsache erklären, warum diese Bildung des Harnstoffes von Ammoniakentwickelung und Entstehung einer gewissen Menge unlöslicher Cyanursäure begleitet ist. So wenigstens glaube ich, dafs diese Thatsache aufzufassen sey. Weitere Versuche werden entscheiden.

Wird der Harnstoff noch höherer Temperatur ausgesetzt, so wird das Gleichgewicht der Anziehung wieder gestört, die Verwandtschaft des Stickstoffes zum Wasserstoff allmälig gesteigert, bis endlich Ammoniakbildung eintritt, welche durch Forderung ihres elektrochemischen Gegensatzes zugleich die Entstehung von Cyanursäure bedingt und umgekehrt; der Harnstoff wandelt sich mithin in cyanursaures Ammoniak

um, unter Ammoniakentwickelung, indem die Cyanursäure nur $\frac{2}{3}$ der von der Cyansäure neutralisirten Base zu sättigen vermag. Durch fortgesetztes Erhitzen wird am Ende der gröfste Theil des Ammoniaks aus seiner Verbindung mit der bis auf einen gewissen Grad feuerbeständigen Säure verjagt, und erst bei noch höherer Steigerung der Temperatur zerlegt sich endlich auch die Cyanursäure, nach den vorhin erwähnten Gesetzen, in Cyansäure und Wasser, die, wenn sie in einem Destillirapparate wieder auf das zuerst entwickelte Ammoniak treffen, von Neuem cyansaures Ammoniak und Harnstoff in vorerwähnter Weise regeneriren.

Ein anderer, dem Harnstoffe parallellaufender merkwürdiger Körper ist der von *Liebig* und *Wöhler* entdeckte krystallisirbare *Cyansäure-Aether* (weil *Cyanäther* zu sehr an *Salzäther* erinnern und leicht eine irrige Meinung über dessen Zusammensetzung erwecken dürfte), in welchem das Ammoniak des Harnstoffes oder des cyansauren Ammoniaks durch entsprechende Mengen Aether vertreten erscheint.

In denselben Kreis, grofse Aufschlüsse im Gebiete der organischen Chemie gewährender und noch mehr verheifsender Arbeiten gehören auch die neuesten Untersuchungen *Liebig's* über die chemische Mischung einiger organischer Körper, namentlich der sogenannten Alkaloïde (*Poggendorff's* Ann. B. XXI. S. 1—40). In allen organischen Basen, welche er untersuchte, fand *Liebig* den Stickstoffgehalt in dem nämlichen Verhältnisse zur Sättigungscapacität der Säuren, wie beim Ammoniak; 1 Aequ. Säure nimmt nämlich bei Neutralisation mit den Alkaloïden jederzeit eine solche Quantität davon auf, welche genau 2 Aequ. Stickstoff ent-

hält. Indefs sind Gründe vorhanden, welche es wahrscheinlich machen, dafs dieser Stickstoff nicht wirklich als Ammoniak in jenen Basen existire, sondern in irgend einer anderen Verbindung. Auch in Beziehung auf den Wassergehalt scheinen die Alkaloïdsalze Analogien mit den Ammoniaksalzen zu besitzen. Diejenigen, welche sich mit der organischen Analyse beschäftigen, werden überdiefs interessante Winke über die Vervollkommnung der Methoden zur Bewerkstelligung dieser Untersuchungen in jener ausgezeichneten, inhaltreichen Abhandlung finden.

Zur Mineralchemie und Krystallographie.

1. *Beitrag zur Scheidung des Eisenoxydes vom Eisenoxydul und von anderen Metalloxyden,*

vom

Dr. *Joh. Nep. Fuchs,*

Professor der Mineralogie und Akademiker in München.

Das Eisen befindet sich bekanntlich in einigen Eisenerzen und anderen Mineralien und chemischen Kunstproducten als Oxydul, in mehreren als Oxyd und in vielen als Oxydoxydul. Diese Oxydations-Zustände genau zu bestimmen ist noch immer mit manchen Schwierigkeiten verbunden; und insbesondere ist es schwer auszumitteln, wie viel von jedem der beiden Hauptoxyde des Eisens — dem Oxydul und Oxyd — in dem Oxydoxydul vorhanden ist.*) Die Schwierig-

*) *Berzelius* und *Heinr. Rose* haben sinnreiche Methoden angegeben, den Gehalt von Eisenoxyd und Eisenoxydul in einer Auflösung auf indirecte Weise zu bestimmen. — (Vgl. auch die Methode *Döbereiner's* im vorigem Hefte S. 94.)

keiten bei diesen Untersuchungen vermehren sich noch dadurch, dafs sich der Oxydationszustand des Eisens leicht etwas verändert während der Auflösung in Salzsäure, welche hier fast ausschliefslich in Anwendung kommt, und besonders bei der Vorbereitung zur Auflösung, wenn nämlich der eisenhaltige Körper nicht geradezu in Salzsäure auflöslich ist. Daher ist auch die chemische Constitution mancher eisenhaltiger Mineralien noch nicht so genau bestimmt, dafs darüber gar keine Zweifel mehr obwalteten.

Ich glaube nun ein sehr einfaches Mittel gefunden zu haben, wodurch diesen Schwierigkeiten wenigstens zum Theil abgeholfen wird; und dieses Mittel ist der *neutrale kohlensaure Kalk*. Das Eisenoxyd wird durch denselben aus der Auflösung in Salzsäure unter Brausen vollkommen präcipitirt und das Eisenoxydul wird nicht gefällt; wenn sich daher beide zugleich in der Auflösung befinden, so wird jenes als die schwächere Basis ganz abgeschieden und dieses als die stärkere Basis bleibt ganz aufgelöst; und man kann mithin auch leicht ausfindig machen, ob in der Auflösung blos dieses oder blos jenes enthalten ist.

Dieses Verfahren hat, wenn gehörig dabei zu Werke gegangen wird, die gröfste analytische Schärfe, wie man sich leicht überzeugen kann, wenn man Auflösungen macht von reinem Spatheisenstein, Brauneisenstein und Spatheisenstein nebst einer bestimmten Menge von Eisenoxyd, und jede dieser Auflösungen mit kohlensaurem Kalke behandelt. Aus der mit Spatheisenstein bereiteten Auflösung wird nichts gefällt, in der des Brauneisensteins bleibt nichts aufgelöst als der Kalk, welcher an die Salzsäure übergegangen ist, und

aus der Auflösung, zu welcher Eisenoxyd und Spatheisenstein genommen worden, wird gerade so viel Eisenoxyd niedergeschlagen, als man aufgelöst hat — aber gemengt mit dem überschüssig zugesetzten kohlensauren Kalke, von dem es est wieder geschieden werden muſs.

Ich habe, um dieses Mittel in Hinsicht seiner Brauchbarkeit und Zuverlässigkeit zu prüfen, noch mehr Versuche angestellt, und denselben unter anderen den ausgeglüheten Spatheisenstein,*) den Eisenhammerschlag und das in der Glühhitze durch Wasserdämpfe oxydirte Eisen**) unterworfen, und gefunden, daſs dadurch die Scheidung dieser zusammengesetzten Oxyde in Oxydul und Oxyd auf das Genaueste zu Stande gebracht werden kann und bei öfterer Wiederholung der Analyse stets die nämlichen Resultate herauskommen, was nicht der Fall ist, wenn man kohlensaures Ammoniak als Fällungsmittel des Eisenoxyds anwendet, wie *Berthier* bei Analysirung des Eisenhammerschlages gethan hat.

Dieses Verfahren möchte daher kaum etwas zu wünschen übrig lassen; es müssen jedoch dabei gewisse Cautelen beobachtet werden, wenn sich gar keine Unrichtigkeiten einschleichen sollen. Vorzüglich ist darauf sehen, daſs während der Operation der Zutritt der Luft so viel als möglich abgehalten wird, damit sich nicht ein Theil des Oxyduls in Oxyd verwandele. Deſshalb wird die Auflösung am besten in einem eng-

---

*) *Döbereiner* hat zuerst dargethan, daſs der ausgeglühete Spatheisenstein aus Eisenoxyd und Eisenoxydul bestehet.

**) Aus diesem Oxyde, was man früher für reines Eisenoxydul angesehen hat, habe ich 64,5 pC. Eisenoxyd abgeschieden.

hälsigen Kolben vorgenommen und durch Wärme beschleunigt. Ist die Auflösung zu Stande gebracht, so wird sogleich in die noch warme Flüssigkeit der kohlensaure Kalk in Pulverform allmälig eingetragen und damit unter Umschütteln so lange fortgefahren, bis sich aus dem Pulver keine Luftblasen mehr entwickeln. Es ist merkwürdig, daſs, wenn auch keine überschüssige Säure in der Auflösung vorhanden ist, eine bedeutende Menge von Kalk aufgelöst wird, bevor das Eisenoxyd sich zu präcipitiren anfängt. Die Flüssigkeit nimmt, wenn viel Eisenoxyd vorhanden ist, eine dunkelbraune Farbe an, und wenn sie auf einen gewissen Punct der Saturation gekommen ist, so scheidet sich, oft beim Zusatz einer neuen Portion von kohlensaurem Kalke, mit einem Mal alles Eisenoxyd als ein dickes Coagulum ab, falls die Auflösung nicht sehr verdünnt ist.

Wenn die Präcipitation beendigt ist, so bringt man in den Kolben ausgekochtes Wasser und spült den Niederschlag in ein Cylinderglas, welches gut zugedeckt werden muſs. Darin wird er durch wiederholtes Sedimentiren und Decantiren ausgewaschen. Endlich wird er auf ein Filtrum gebracht und mit heiſsem Wasser vollends ausgesüſst. Es ist nicht rathsam die anfangs schleimartige Masse zu filtriren, weil die Flüssigkeit zu langsam abläuft und das darin aufgelöste Eisenoxydul in Berührung mit der Luft und dem überschüssig angewandten kohlensauren Kalke zum Theil in Oxyd umgewandelt und abgeschieden werden könnte. Während der Präcipitation kann diese Umwandelung nicht Statt finden, weil durch die beständig sich entwickelnde Kohlensäure die atmosphärische Luft ver-

drängt wird. Um eine Absorption von Sauerstoff während der Auflösung zu verhindern, kann man auch anfangs im Kolben eine Atmosphäre von Kohlensäure bilden, indem man zugleich mit dem Eisenoxydoxydul etwas kohlensauren Kalk auflöst; allein es scheint dieses kaum nöthig zu seyn, wenn man die Flüssigkeit bis zum Sieden erhitzt und die Arbeit ohne Unterbrechung fortsetzt. Das mit salzsaurem Kalke gemischte salzsaure Eisenoxydul scheint übrigens weit weniger als das reine geneigt zu seyn, Sauerstoff aus der Luft anzuziehen.

Die Präcipitation des Eisenoxydes durch kohlensauren Kalk gehet zwar schon, wiewohl nur langsam bei der gewöhnlichen Temperatur von Statten; allein ich halte es doch für besser, sie durch Wärme zu unterstützen, um sie zu beschleunigen und die Einwirkung der Luft sicherer zu verhindern. Die Flüssigkeit bis zum Sieden zu erhitzen ist nicht nöthig und auch nicht rathsam; denn in der Siedhitze wird auch das salzsaure Eisenoxydul allmälig durch den kohlensauren Kalk zersetzt und ein schmutzig bläulichgrauer Präcipität gebildet.

Was den kohlensauren Kalk anlangt, so kann man sich zu dieser Operation beliebig entweder des durch kohlensaures Ammoniak aus salzsaurem Kalke präcipitirten, oder des natürlichen — der Kreide, des pulverisirten Kalkspaths, Arragonits u. s. w. — bedienen, wenn er nur rein ist. Enthält die Auflösung viel überschüssige Säure, so kann anfänglich, um sie abzustumpfen, Kalkspath in kleinen Stücken mit mehr Vortheil angewandt werden, als der pulverige kohlensaure *Kalk*, welcher ein zu starkes Brausen veranlafst, wo-

durch leicht etwas von der Flüssigkeit fortgerissen werden kann. Anfangs war ich Willens zu dieser Scheidung nur den natürlichen kohlensauren Kalk anzuwenden und zwar in gröſseren Stücken, um diese nach beendigter Präcipitation wieder wegnehmen zu können, und das Eisenoxyd sogleich rein und nicht vermengt mit kohlensaurem Kalke zu erhalten. Allein die Erfahrung lehrte bald, daſs dieses nicht wohl ausführbar ist; denn die Fällung gehet, besonders wenn die Flüssigkeit nicht beständig im Sieden erhalten wird, zu langsam von Statten, und das Eisenoxyd legt sich oft so fest an die Kalk-Stücke an, daſs es sich nur mit Mühe von denselben losmachen läſst, wobei es doch leicht mit etwas kohlensaurem Kalke verunreinigt werden kann. Indessen kann man vielleicht aus diesem Verfahren in anderen Fällen Vortheil ziehen; z. B. wenn blos Eisenoxyd von anderen Metalloxyden zu scheiden ist, wo es nicht schadet, wenn das Präcipitations-Mittel mehrere Tage lang mit der Auflösung in Berührung steht.

Nach beendigter Präcipitation und Filtration hat man, wenn Alles gehörig bewerkstelligt worden, alles Eisenoxyd im Präcipitat, und alles Eisenoxydul in der Auflösung, welche vollkommen wasserklar ist; und es hat nun keine Schwierigkeit mehr, die Quantität eines jeden genau zu bestimmen, wenn man sich nicht begnügen will, das Quantum des einen auszumitteln und es zur Bestimmung des andern vom Ganzen abzuziehen. Zu diesem Zwecke wird das in der Auflösung befindliche Oxydul mittelst Salpetersäure in Oxyd verwandelt, mit Ammoniak präcipitirt und darnach das Oxydul berechnet. Der Präcipitat, welcher das Oxyd

mit dem überschüssig angewandten kohlensauren Kalk enthält, wird wieder in Salzsäure aufgelöst und aus der Auflösung das Oxyd ebenfalls durch Ammoniak gefällt und weiter, wie bekannt ist, behandelt. Wenn dieses Oxyd nach dem Ausglühen etwas vom Magnete gezogen wird, so darf man daraus nicht schliefsen, dafs bei seiner ersten Präcipitation durch kohlensauren Kalk etwas Oxydul mit niedergefallen sey. Diese Eigenschaft erlangt oft ganz vollkommenes und auf die Magnetnadel unwirksames Eisenoxyd, wenn es in Salzsäure aufgelöst und mit Ammoniak präcipitirt wird; und es scheint dieses durch die reducirende Wirkung des Ammoniaks oder etwas organischer Substanz aus dem Filtrum oder dem Wasser veranlafst zu werden.

Der kohlensaure Kalk dient nicht nur auf die so eben beschriebene Weise reines Eisen-Oxyd und Oxydul von einander zu scheiden, sondern ist auch anwendbar zu dem nämlichen Zwecke, wenn in der Auflösung gewisse andere Substanzen vorhanden sind, so wie auch zur Trennung des einen oder des andern dieser Oxyde von gewissen anderen Basen. Am öftersten findet sich, abgesehen von der Kalkerde, Thonerde, nicht selten auch Bittererde zugleich ein; sind nun diese beiden Erden mit beiden Oxyden des Eisens in Salzsäure aufgelöst, und wird die Auflösung mit kohlensaurem Kalke, wie vorhin gesagt wurde, behandelt, so fällt das Eisenoxyd mit der Thonerde nieder und das Oxydul bleibt mit der Bittererde in der Auflösung zurück.*)

*) Da durch den kohlensauren Kalk die Thonerde, aber nicht die Bittererde gefällt wird, so wird man sich auch vielleicht bisweilen dieses Mittels bedienen können, diese Erden, deren genaue Scheidung manche Schwierigkeiten hat, auseinander zu bringen.

Die weitere Scheidung der Oxyde des Eisens von diesen Basen ist bekannt.

Ich komme nur zur *Scheidung des Eisenoxydes von anderen Metalloxyden* mittelst des kohlensauren Kalkes. Zu diesem Zweck ist voraus zu wissen nöthig, wie sich die verschiedenen Metallauflösungen zum kohlensauren Kalke verhalten, und welche Metalloxyde durch ihn gefällt und welche nicht gefällt werden. Ich habe in dieser Beziehung meine Versuche noch nicht so weit ausgedehnt, als sie sich ausdehnen lassen. Nach dem, was ich bis jetzt hierüber in Erfahrung gebracht habe, ist es gleichgültig, ob die Metalle in Salz- oder Salpetersäure aufgelöst sind. Daſs die schwefelsauren Auflösungen hier ausgeschlossen werden müssen, versteht sich von selbst. Nur diejenigen Metalloxyde, welche mit dem Eisenoxyd auf gleicher Oxydationsstufe stehen, scheinen durch den kohlensauren Kalk vollkommen von ihrem Auflösungsmittel getrennt und gefällt werden zu können, z. B. das Uran-, Mangan- und Chromoxyd; aber nicht diejenigen, welche wie das Eisenoxydul nur 1 MG. Sauerstoff enthalten, wie z. B. das Nickel-, Kobalt-, Zinkoxyd u. s. w. Von diesen kann also das Eisenoxyd durch kohlensauren Kalk abgeschieden werden.

Denjenigen Metallsalzen, deren Basen eine starke Neigung haben mit den Säuren basische Salze zu bilden, kann der kohlensaure Kalk nur einen Theil ihrer Säure entziehen, mit dem andern Antheile fallen sie als basische Salze nieder, wie es z. B. der Fall mit dem salzsauren Kupferoxyd ist. Hier findet also der kohlensaure Kalk als Scheidungsmittel für das Eisenoxyd keine Anwendung. Eben so wenig ist er anwendbar

zu diesem Zwecke, wenn etwas Arseniksäure in der Auflösung vorhanden ist. In diesem Falle wird ein Theil des Metalloxydes mit Arseniksäure vereinigt präcipitirt, indem sich zugleich auch etwas arseniksaurer Kalk bildet. Dieses Verhalten zeigten mir die Auflösungen von Kobalt- und Nickeloxyd, welche nicht ganz frei von Arseniksäure waren. Ein ähnliches Verhalten würde ohne Zweifel durch die Gegenwart der Phosphorsäure und vermuthlich auch durch einige andere Säuren veranlafst werden.

Vorzüglich geeignet fand ich den kohlensauren Kalk zur *Scheidung des Eisenoxydes vom Manganoxydul;* und ich glaube, dafs er dazu in den meisten Fällen bessere Dienste leistet, und bequemer anzuwenden ist, als irgend eines der bis jetzt in Vorschlag und Anwendung gebrachten Scheidungs-Mittel — es mag sich dabei darum handeln, das quantitative Verhältnifs dieser beiden Körper genau zu bestimmen, oder sich blos eisenfreies Mangan zu verschaffen. Der kohlensaure Kalk scheidet nämlich aus der salzsauren Auflösung keine Spur von Manganoxydul ab, während er alles Eisenoxyd niederschlägt. Ist Kupferoxyd vorhanden, was ein nicht seltener Begleiter der Manganerze ist, so fällt es ebenfalls als basisches salzsaures Kupferoxyd nieder; um aber auch die letzte Spur davon zu entfernen, mufs man die Auflösung eine Zeit lang mit kohlensaurem Kalke kochen, wobei aber auch etwas Manganoxyd ausgeschieden wird. Die so behandelte Managanauflösung ist gewöhnlich wasserklar und giebt mit hydrothionsaurem Ammoniak einen blafs röthlichen und mit Blutlauge einen weifsen Niederschlag.*)

*) Der röthliche Präcipitat, welchen man bisweilen mit

Wenn Eisenoxyd, Eisenoxydul und Manganoxydul zu scheiden sind, so präcipitirt man zuerst mit kohlensaurem Kalke das Eisenoxyd, verwandelt dann das in der Auflösung befindliche Eisenoxydul mittelst Salpetersäure in Eisenoxyd, fällt es hierauf ebenfalls mit kohlensaurem Kalk und scheidet zuletzt mit hydrothionsaurem Ammoniak das Manganoxydul ab.

Das Eisenoxyd wird auch, was ich schliefslich noch bemerken mufs, durch andere unauflösliche Carbonate, als Baryt-, Bittererde-, Kupfer-, Zink-, Mangan-Carbonat u. s. w. eben so vollkommen präcipitirt, wie durch das Kalk-Carbonat, und nach Umständen wird man bei dieser Scheidung bald dem einen, bald dem andern den Vorzug geben, wie man es eben am bequemsten und zweckmäfsigsten findet.

Da der Baryt leichter (durch Schwefelsäure) aus der Auflösung entfernt werden kann, als der Kalk, so wird man in vielen Fällen den *kohlensauren Baryt* anwendbarer finden als den kohlensauren Kalk.

Wenn in der Auflösung Schwefelsäure vorhanden ist, welche die Anwendung des kohlensauren Kalks nicht gestattet, so kann man von der *neutralen kohlensauren Bittererde* Gebrauch machen.

Handelt es sich darum, eine Metallauflösung, welche mit Eisenoxyd verunreinigt ist, von diesem Oxyde zu befreien, ohne sie mit Kalk oder einer andern Basis zu vermischen: so behandele man sie mit dem Carbonate des nämlichen Metalls, welches sich in der Auflösung befindet, und man wird in den meisten Fällen sei-

Blutlauge enthält, mag wohl fast immer von einem Hinterhalte von Kupferoxyd herrühren.

nen Zweck vollkommen erreichen. Dabei ist immer nur darauf zu sehen, daſs sich das Eisen auf dem *Maximum* der Oxydation befinde. Indeſs macht sich dieses von selbst und die Oxydation und Abscheidung des Eisens erfolgt allmälig, wenn man die mit dem Carbonate gemengte Auflösung eine Zeit lang der Luft aussetzt.

Manche Schwierigkeiten, welche man sonst bei Darstellung eisenfreier Metallauflösungen hatte, heben sich auf diese Weise; man kann z. B. eine Eisen-haltige Manganauflösung (schwefel-, salz- oder salpetersaure) durch Behandlung mit kohlensaurem Manganoxydul leichter als nach irgend einer der bekannten Verfahrungsarten eisenfrei erhalten. Das kohlensaure Manganoxydul braucht, wie sich wohl von selbst versteht, zu diesem Zwecke nicht eisenfrei zu seyn; man kann daher einen Theil der unreinen Auflösung mit kohlensaurem Kali präcipitiren und mit dem Präcipitat den andern Theil reinigen. Auf ähnliche Weise werden sich die Auflösungen von Kobalt und Nickel durch ihre Carbonate vom Eisenoxyde befreien lassen u. s. w.

Wollte man eine Eisenoxyd-Auflösung in eine Eisenoxydul-Auflösung umwandeln, so könnte es mittelst reinen und fein pulverisirten Spatheisensteines geschehen; denn das kohlensaure Eisenoxydul präcipitirt, indem sich das Oxydul auflöset, das Eisenoxyd vollkommen, was eine nothwendige Folge von dem oben schon Gesagten ist.

2. *Ueber einige in der Natur vorkommende Verbindungen der Eisenoxyde,*

vom

Prof. Dr. *Franz von Kobell.*

(Auszug aus einer für die Denkschriften der Akademie der Wissenschaften in München bestimmten Abhandlung.)

Ich untersuchte nach der im Vorhergehenden vom Herrn Hofr. *Fuchs* angegebenen Methode nachstehende Mineralien.

1. *Magneteisenerz.*

Die Analysen wurden mit den schönen frischen Krystallen vom Schwarzenstein im Zillerthale angestellt. Die Resultate dreier Versuche sind:

	I.		II.		III.
Eisenoxyd	74,08	„	75,52	„	75,27
Eisenoxydul	25,92	„	24,48	„	24,73
	100,00		100,00		100,00

Es verhalten sich hierin die Sauerstoffmengen des Oxyduls und Oxydes wie 1 : 4; die Formel der Mischung ist $\dot{F}e^3 \ddot{F}e^4$. In diesem Minerale sind also 100 Thl. Metall mit 40,2 Sauerstoff verbunden, während *Berzelius* für sein *oxydum ferroso-ferricum* auf 100 Thl. Metall 39,29 Sauerstoff angiebt. Dieser nicht sehr grofse Unterschied hätte mich veranlassen können, meine erste Analyse, welche denselben andeutete, für unrichtig zu halten, wäre ich nicht von der Sicherheit der angewandten Scheidungsmethode, so wie von der Reinheit des analysirten Krystalls überzeugt gewesen. Doch wurde ich dadurch bestimmt, die Analyse noch zweimal zu wiederholen. Die Resultate wichen aber nicht wesentlich ab und kamen sogar der gegebenen Formel noch näher. Da diese Analysen mit drei verschiedenen sehr reinen Krystallen angestellt wurden, so ist auch

kein Grund vorhanden, eine zufällige Beimengung von Eisenoxyd anzunehmen, und ich halte daher das gefundene Verhältnifs für wesentlich. Ein gleiches Verhältnifs von Eisenoxydul und Eisenoxyd, die Sauerstoffmengen = 1 : 4, hat *H. Rose* in dem Titaneisen von Egersund aufgefunden.

2. *Martit.*

Der Martit erwies sich bei einer genauen Analyse im Wesentlichen als reines Eisenoxyd. Die Frische der von mir untersuchten Krystalle und die unzweideutigen Blätterdurchgänge nach den Flächen des Oktaëders veranlassen mich, eine Umwandelung durch Oxydation von Magneteisenerz, welche ihnen nach *Haidinger* die Entstehung gegeben haben soll, zu bezweifeln, und bei der Deutung dieser räthselhaften Krystalle eher meine Zuflucht zum Dimorphismus zu nehmen, wonach dieses oktaëdrische und rhomboëdrische Rotheisenerz ein Analogon giebt zu dem tesseralen und rhombischen Eisenkiesen, deren Mischung auch als identisch betrachtet wird.

3. *Franklinit.*

Der Franklinit ist nach der Untersuchung von *Berthier* $\dot{Z}n\,\dddot{F}e + \dot{M}n\,\dddot{F}e$. Auf einen Gehalt an Eisenoxydul geprüft, zeigte er nur sehr geringe Spuren davon. Es ist also seine Formel nicht zu ändern.

4. *Lievrit.*

Der Lievrit besteht nach *Stromeyer*, welcher das Eisen als Oxydul in Rechnung brachte, aus:

Kieselerde	29,278
Eisenoxydul	52,542
Kalkerde	13,777
Manganoxydul	1,587
Thon	0,614
Wasser	1,268
	99,066

Diese Mischung giebt die Formel CSi + 3 fSi. Nach einer Untersuchung auf Eisenoxyd, welche ich mit möglichst reinen Stücken von Elba anstellte, enthält derselbe 22,5 pC. Eisenoxyd.

Berichtigt man hiernach die *Stromeyer*'sche Analyse, so ergiebt sich:

Kieselerde	29,278	„	15,210
Eisenoxydul	31,900	„	7,261
Eisenoxyd	23,000	„	7,051
Kalkerde	13,777	„	3,870
Manganoxydul	1,587	„	0,348
Thon	0,614		
Wasser	1,268		
	101,424.		

Zieht man einen Theil des Eisenoxydes als zufällig eingemengt ab, so giebt die Mischung nahehin die Formel:

$$Fe\,Si + 2 \left. \begin{matrix} f \\ C \\ mn \end{matrix} \right\} Si$$

Dafs aber etwas Eisenoxyd als zufällig eingemengt betrachtet werden kann, erhellt aus der Beschaffenheit der Elbaner Krystalle selbst, welche häufig zerklüftet sind und Eisenoxyd, vielleicht auch Eisenoxydhydrat einschliefsen.

5. *Cronstedtit.*

Nach *Steinmann* besteht dieses Mineral aus

Kieselerde	22,452
Eisenoxydul	58,853
Manganoxydul	2,885
Talkerde	5,078
Wasser	10,700
	99,968.

Berzelius giebt dafür die zusammengesetzte Formel

$$\dot{Mn}^3 \dddot{Si}^2 + 3 \dot{Fe}^3 \dddot{Si}^2 + 26 \dot{H}$$

$$9 (\dot{Mg}^3 \dddot{Si} + 2 \dot{Fe}^3 \dddot{Si}^2 + 12 \dot{H}) \text{ oder}$$

$$mn^3 Si^2 + 9 MSi + 21 fe^3 Si^2 + 45 Aq.$$

Die Untersuchung eines sehr reinen Stückes gab mir 35,35 pC. Eisenoxyd.

Da *Steinmann* 65,55 Eisenoxyd erhielt, so bekommt man nach Abzug der 35,35 und nach Berechnung des Restes als Oxydul folgende Mischung:

Kieselerde	22,452	„	11,663
Eisenoxyd	35,350	„	10,838
Eisenoxydul	27,112	„	6,171
Manganoxydul	2,885	„	0,633
Talkerde	5,078	„	1,966
Wasser	10,700	„	9,516
	103,577.		

Da sich bei dieser Analyse ein merklicher Ueberschufs zeigt, so läfst sich die Mischung nicht wohl genau berechnen. Vielleicht dürfte sie der Formel

$$\dot{F}e^{3}\dddot{S}i + \ddot{\overline{F}}\dot{\overline{H}}^{3} \text{ oder}$$

$$\left.\begin{matrix} f \\ mn \\ mg \end{matrix}\right\} Si + FAq$$

am nächsten kommen und das Mineral mit etwas unwesentlichem Eisenoxydsilicat (Thraulit?) gemengt seyn.

6. *Thraulit.*

Von dem Thraulit, für welchen ich früher*) die Formeln FSi + Aq oder fSi^{2} + 3 FS + 5 Aq gegeben habe, bestimmte ich den Gehalt an Eisenoxydul auf folgende Art. Das Pulver wurde mit einigen Stückchen Kalkspath gemengt in einem Kolben mit Salzsäure zersetzt und dann sogleich das Eisenoxyd mit kohlensaurem Kalke gefällt. Der Präcipitat wurde mit ausgekochtem heifsen Wasser, worin er sich schnell senkt, ausgewaschen, ohne filtrirt zu werden, die Flüssigkeit zu einem schicklichen Volumen eingedampft, und das

*) Vgl. *Poggendorff*'s Annal. XIV. 465.

enthaltene Eisenoxydul sodann mit Salpetersäure oxydirt; hierauf wurde es mit Aetzammonium gefällt.*)

Ich erhielt auf diese Weise nach der Berechnung zu Oxydul 5,7 pC., wobei aber zu bemerken ist, daſs das Pulver nicht frei von Magnetkies war, wie aus etwas beim Auflösen entwickeltem Schwefelwasserstoffgas und sich ausscheidendem Schwefel zu erkennen war. Ich glaube demnach, daſs dieses Silicat in reinem Zustande nichts anders als FS + Aq sey. Verhält es sich mit dem Hisingerit eben so, so steht der Vereinigung dieser beiden Silicate zu derselben Species nichts mehr entgegen und ich nehme dann gern den gegebenen Namen Thraulit zurück.

---

3. *Bemerkungen über einige Antimonverbindungen,*

von

Rudolph Brandes.

Bei Versuchen, die ich in anderer Absicht über Antimon anstellte, habe ich einige Beobachtungen über die Zusammensetzung einiger Verbindungen dieses Metalls gemacht, die ich hier mitzutheilen mir erlaube, da von den Oxydsalzen des Antimons noch so wenige analysirt sind.

Antimonoxyd - Kali.

Schon *Marggraf* und *Bergmann* (vgl. dessen *Opusc.* II. 115) hatten gefunden, daſs die ätzenden Alkalien etwas Antimonoxyd auflösen können. *Gehlen* bezweifelte zwar, daſs das Antimonoxyd wirklich mit dem

*) Bei den vorhergehenden Analysen wurde die Menge des zuerst gefällten Eisenoxydes durch Auflösen in Salzsäure, Trennung von der Kieselerde und Präcipitation mit Aetzammonium bestimmt.

Kali sich verbinden könne (vgl. dessen *Neues allgem. Journ.* V. 560), indessen hat *Berzelius* durch Versuche bewiesen, dafs, wenn Algarottpulver mit kaustischer Kalilauge behandelt wird, etwas vom Oxyde darin sich auflöst, während zugleich der gröfseste Theil desselben in ein graues krystallinisches Pulver von Antimonoxyd-Kali sich verwandelt (s. dieses Jahrbuch IV. 59), *Berzelius* sieht diese Verbindung als eine neutrale an. Das trockene, reine Antimonoxyd verhält sich nach meinen Versuchen (s. mein *Repertorium für die Chemie als Wissenschaft und Kunst* II. 199) auf eine ähnliche Weise. Um zu sehen, in wie weit die Verhältnisse dieser Verbindung, wenn sie im ursprünglich reinen Zustande wirklich als eine neutrale erscheint, durch Auswaschen mit Wasser verändert werden, stellte ich Antimonoxyd - Kali dar durch Kochen von reinem Antimonoxyde mit Aetzkalilauge, und wusch dasselbe mehrmals aus. Es stellte getrocknet eine gelblichweifse Masse dar.

20 Gran dieser Verbindung von Antimonoxyd-Kali mit Ueberschufs von Antimonoxyd wurden im Wasser verbreitet und mit Salzsäure versetzt bis zur völligen Auflösung. Die Auflösung wurde jetzt mit vielem Wasser verdünnt und das ausgeschiedene Algarottpulver gesammelt. Die abfiltrirten Flüssigkeiten wurden verdunstet, der Rückstand in Wasser aufgelöst, die Flüssigkeit wieder filtrirt, verdunstet und dieser letzte Rückstand im Tiegelchen geglühet. Dieser gab 2 Gr. Chlorkalium = 1,27 Kali. Das Algarottpulver betrug 21 Gran. Das untersuchte Antimonoxyd-Alkali mit Oxyd - Ueberschufs enthielt demnach

Antimonoxyd	93,65
Kali . .	6,35
	100.

10 Gr. dieser Verbindung wurden mit 1000 Gr. Wasser eine halbe Stunde lang gekocht. 850 Gr. der heifs abfiltrirten Flüssigkeit hinterliefsen beim Verdunsten einen Rückstand, der 2 Gr. wog. In 100 Gr. Wasser waren folglich 0,24 Gr. aufgelöst enthalten. Dieser Rückstand bestand aus Antimonoxyd mit einer Spur Alkali.

Diese Versuche zeigen, dafs, wenn die neutrale Verbindung von Antimonoxyd-Kali mit Wasser in Wechselwirkung kommt, dieses anfangs den bedeutendsten Theil des Alkali auszieht, der nur mit geringer Anziehungskraft vom Antimonoxyde zurückgehalten wird; dafs aber, wenn die Verbindung nun einen bedeutenden Ueberschufs von Antimonoxyd enthält, das Alkali mit einer so grofsen Kraft davon zurückgehalten wird, dafs, wenn dieses Antimonoxyd-Alkali auch mit der 100fachen Menge Wassers ½ Stunde lang gekocht wird, doch nur eine sehr unbedeutende Menge Alkali noch aufgelöst wird.

Phosphorsaures Antimonoxyd.

1. Dieses Salz soll nach *Wenzel* nicht krystallisiren. Indessen habe ich dasselbe aus der sauren Auflösung in kleinen prismatischen Krystallen erhalten, deren Menge aber unbedeutend war und nur schwierig von der anhangenden Säure sich trennen liefs, ohne Zersetzung herbeizuführen. Diese Krystalle dürften die neutrale Verbindung seyn, wie folgende Analyse zeigt.

a. 10 Gr. dieses krystallisirten phosphorsauren Antimonoxydes verloren durch Erwärmen 0,4 Gran.

b. 10 Gr. des Salzes würden mit Wasser und kohlensaures Kali gekocht. Die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit wurde von dem ungelösten Niederschlag abfiltrirt und so der Niederschlag gesammelt. Dieser gab 5,6 Gr. Antimonoxyd.

c. Aus der alkalischen Flüssigkeit von *b* wurden — nach Sättigen derselben mit Salpetersäure und Fällen mit Bleioxydsalz — 16,5 Gr. phosphorsaures Blei erhalten. Wenn nun das phosphorsaure Bleioxyd 24,24 pC. Phosphorsäure enthält, so sind in der erhaltenen Menge dieses Salzes 4,065 Gr. Phosphorsäure enthalten.

Das untersuchte Salz enthält demnach:

Antimonoxyd	56,00
Phosphorsäure	40,65
Wasser	4,00
	100,65.

Wenn dieses Salz aus 3 Aequ. Phosphorsäure und 2 Aequ. Antimonoxyd besteht, so würde es folgende Zusammensetzung haben müssen:

Antimonoxyd	2 Aequ.	3825,80	58,83
Phosphorsäure	3 —	2676,93	41,17
		6502,73	100.

Sehen wir bei unserer Analyse von dem Wassergehalt ab, so erhalten wir folgende Verhältnisse:

Antimonoxyd	57,94
Phosphorsäure	42,06
	100.

Dieses Resultat des Versuchs kommt mit dem der Theorie genügend überein, und es darf die etwas größere Menge Phosphorsäure, welche die Analyse giebt, um so weniger in Betracht kommen, als es schwierig ist, dieses Salz von aller anhangenden freien Säure völlig zu befreien. Der Wassergehalt, welcher in diesem

Salze sich findet, scheint anzudeuten, daſs derselbe 2 Aequ. gegen 1 Aequ. Salz betrage. Nämlich

Phosphors. Antimonoxyd	1 Aequ.	6502,73	96,6
Wasser . .	2 —	224,86	3,4
	1 Aequ.	6727,59	100.

Bei der Analyse haben wir 4 pC. Wesser erhalten, welches mit dieser Voraussetzung nahe übereinstimmt.

2. Das phosphorsaure Antimonoxyd hat die Eigenschaft, wie mehrere andere Antimonoxydsalze, durch Behandeln mit Wasser partiell zersetzt zu werden und basische Salze zu bilden, die auf diese Weise in dem Wasser unaufgelöst zurückbleiben, während entsprechende saure Salze aufgelöst werden. Es ist nicht gleichgültig, ob man bei diesen Versuchen warmes oder kaltes Wasser nimmt, indem der Erfolg der Behandlung mit kaltem Wasser ein anderer ist, als der mit heiſsem Wasser. Ich werde zuerst die Einwirkung des kalten Wassers untersuchen.

A. Verhalten des kalten Wassers gegen das phosphorsaure Antimonoxyd.

Phosphorsaures Antimonoxyd wurde mit kaltem Wasser anhaltend geschüttelt, das entstandene Salzpulver wurde auf einem Filter gesammelt und scharf getrocknet. Es zeigte dann keinen Wassergehalt mehr.

a. 50 Gr. dieses Salzes wurden mit 200 Gr. kohlensaurem Kali und Wasser gekocht, das ausgeschiedene Antimonoxyd wurde auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, und die Menge desselben 40,2 Gr. schwer gefunden.

b. Die alkalische Flüssigkeit von *a* wurde mit Salpetersäure neutralisirt und mit Bleisalz gefällt; es resultirten 40,2 Gr. phosphorsaures Bleioxyd, welche 9,776 Gr. Phosphorsäure anzeigen.

Dieses Salz besteht sonach in 100 Th. aus:

Antimonoxyd	80,400
Phosphorsäure	19,552
	99,952.

Diese Verhältnisse würden einer Verbindung entsprechen von 1 Aequ. Antimonoxyd und ½ Aequ. Phosphorsäure, oder von 2 Aequ. Antimonoxyd und 1 Aequ. Phosphorsäure, $= \dot{S}b^2 + \dddot{P}$, wie folgende Verhältnisse zeigen:

Antimonoxyd	2 Aequ.	3825,808	81,09
Phosphorsäure	1 —	892,310	18,91
		4718,118	100.

B. Verhalten des siedenden Wassers gegen das phosphorsaure Antimonoxyd.

200 Gr. phosphorsaures Antimonoxyd wurden mit 8 Unzen Wasser einige Stunden lang gekocht. Der unaufgelöste Rückstand wurde auf einem Filter gesammelt und scharf getrocknet.

a. 50 Gr. dieses basischen Salzes wurden durch Kochen mit wässerigem kohlensaurem Kali zersetzt. Es resultirten daraus 44,7 Gr. Antimonoxyd.

b. Aus der Flüssigkeit von *a* wurden nach Neutralisation derselben 21,2 Gr. phosphorsaures Bleioxyd durch Bleisalz niedergeschlagen = 5,156 Gr. Phosphorsäure.

Nach vorstehenden Versuchen besteht dieses Salz aus:

Antimonoxyd	89,400
Phosphorsäure	10,312
	99,712.

Die Zusammensetzung dieses Salzes entspricht einer Verbindung von 4 Aequ. Antimonoxyd und 1 Aequ. Phosphorsäure, denn eine solche müfste, als $\dot{S}b^4 + \dddot{P}$, *enthalten:*

Antimonoxyd	4 Aequ.	7651,616	89,55
Phosphorsäure	1 —	892,310	10,45
	1 Aequ.	8543,926	100.

Diese Versuche zeigen demnach deutlich, dafs das phosphorsaure Antimonoxyd durch kaltes und kochendes Wasser auf eine verschiedene Weise zerlegt wird. Im ersten Falle wird es reducirt zu einem Salze, welches auf 1 Aequ. Phosphorsäure 2 Aequ. Antimonoxyd enthält, und im letzten Falle zu einem Salze, welches auf 1 Aequ. Phosphorsäure 4 Aequ. Antimonoxyd enthält.

Das phosphorsaure Salz des Antimons kann demnach in verschiedenen basischen Zuständen erscheinen.

Schwefelsaures Antimonoxyd.

Dieses Salz habe ich in kleinen nadelförmigen Krystallen erhalten. Die Analyse derselben ergab

Antimonoxyd	56,4
Schwefelsäure	43,2
	99,6.

Es kommt daher mit der Formel 1 Aequ. Antimonoxyd und 3 Aequ. Schwefelsäure überein. Das schwefelsaure Salz kann durch Behandeln mit Wasser ebenfalls sehr verändert und ein grofser Theil seiner Säure ihm entzogen werden.

I.

Wird schwefelsaures Antimonoxyd mit der doppelten Menge Wassers übergossen und so lange Schwefelsäure hinzugefügt, bis das Ganze sich aufgelöst und hierauf eine Quantität Wasser beigemischt, so fällt ein basisches Salz nieder. Dieses wurde nachstehender Analyse unterworfen.

a. 10 Gr. desselben verloren durch mäfsiges Erwärmen 0,3 Gr.

b. 20 Gr. des Salzes wurden durch Kochen mit kohlensaurer Kali - Auflösung zersetzt; es wurden 17,6 Gr. Antimonoxyd erhalten.

c. Die alkalische Auflösung von *a* wurde mit Salpetersäure neutralisirt und mit Chlorbaryum zersetzt; es wurden dadurch 5,0 Gr. Schwerspath erhalten, die 1,715 Gr. Schwefelsäure anzeigen.

Dieses Salz besteht demnach aus:

Antimonoxyd	88,000
Schwefelsäure	8,575
Wasser	3,000
	99,575.

und, wenn wir von dem geringen Wassergehalt abstrahiren, aus

Antimonoxyd	90,72
Schwefelsäure	9,28
	100.

Diese Verhältnisse zeigen zeigen eine Verbindung an von 3 Aequ. Antimonoxyd mit 1 Aequ. Schwefelsäure, nämlich $\ddot{S}b^3 \dddot{S}$

Antimonoxyd	3 Aequ.	5738,712	92,0
Schwefelsäure	1 —	501,165	8,0
	1 Aequ.	6239,877	100.

II.

Das basische schwefelsaure Antimonoxyd behandelte ich ferner mit heifsem Wasser, indem ich 200 Gr. desselben mit 8 Unzen Wasser einige Stunden lang kochen liefs. Das rückständige pulverige Salz wurde auf einem Filter gesammelt und getrocknet, und auf dieselbe Weise analysirt, wie das vorige. Die Ergebnisse dieser Versuche waren, dafs das auf diese Weise behandelte Salz zurückgeführt war zu einer Masse, die enthielt:

Antimonoxyd	99,0
Schwefelsäure	1,0
	100.

Wenn das schwefelsaure Antimonoxyd auf die in I. bemerkte Weise mit Wasser behandelt wird, so bildet sich zwar unter diesen Umständen, wie es scheint, eine feste basische Verbindung, wenn aber eine ziemliche Menge Wasser und zwar in der Siedhitze darauf wirkt, so wird dem Salze fast alle Säure entzogen und es zu einem Antimonoxyde desacidirt, dem nur eine Spur von Schwefelsäure noch anhängt. Das schwefelsaure Antimonoxyd verhält sich also genau auf dieselbe Weise, wie *Bucholz* schon früher dasselbe Verhalten beim salpetersauren Antimonoxyde nachgewiesen hat.

III.

Krystallisirtes schwefelsaures Antimonoxyd wurde mit Alkohol geschüttelt, das entstandene Salzpulver wurde auf einem Filter gesammelt und scharf getrocknet. Dieses Salz bestand nach der damit angestellten Analyse in 100 aus:

Antimonoxyd	77,56
Schwefelsäure	21,50
	99,06.

Bei einer zweiten Analyse wurden erhalten:

Antimonoxyd	78,10
Schwefelsäure	21,25
	99,35.

Diese Verbindung dürfte als $\dddot{Sb}\dddot{S}$ angesehen werden oder aus gleichen Aequivalenten Schwefelsäure und Antimonoxyd bestehen.

Antimonoxyd	1 Aequ.	1912,904	79,25
Schwefelsäure	1 —	501,165	20,75
		2414,069	100.

So sehr wie hier der Versuch mit der Theorie auch übereinstimmt, so mufs ich doch bemerken, dafs

ich bei einer aufs Neue dargestellten Verbindung dieser Art andere Verhältnisse erhielt, nämlich:

Antimonoxyd	76,5
Schwefelsäure	23,2
	90,7.

Indessen dürfte auch dieser Versuch wesentlich noch für die Richtigkeit der bemerkten Ansicht über die Zusammensetzung dieses basischen Salzes sprechen, und nur in besonderen Einflüssen der Einwirkung des Alkohols auf das schwefelsaure Salz die Differenz der gröfseren Säuremenge liegen, ebenso wie die der geringeren Säure, die ich bei der Analyse einer andern für sich dargestellten Portion dieses Salzes erhielt, die folgende Zusammensetzung zeigte

Antimonoxyd	81,35
Schwefelsäure	18,07
	99,32.

Wenn auch anzunehmen ist, dafs der Einflufs des Alkohols und des Wassers bei der Umbildung des phosphorsauren und schwefelsauren Antimonoxydes in basische Salze mit der Menge der Medien, der Dauer der Einwirkung und des Wärmeeinflusses ein fortschreitender ist, so dürften doch die angeführten Versuche darthun, dafs unter den bemerkten Umständen constante basische Verbindungen sich bilden, auf ähnliche Weise, wie dieses beim Grünspan der Fall ist, wovon, nach den Versuchen von *Berzelius*, die ich selbst wiederholt und noch weiter ausgedehnt habe, (*Arch. d. Apothekervereins im nördl. Deutschland* XX. 252) mehrere basische Verbindungen von Kupferoxyd und Essigsäure entstehen, je nach der Einwirkung von kaltem und heifsem Wasser auf diese Kupferverbindung.

Bemerkungen über einige Kermesarten,

vom

Dr. *Rud. Brandes.*

(Aus einem Schreiben desselben an *Ad. Duflos.*)

n habe, sehr verehrter Freund, eine Reihe Ker-
n, nach verschiedenen Methoden bereitet, ana-
um mich von dem Gehalte derselben an Anti-
d sowohl, als auch von ihrem Alkaligehalte
gene Versuche zu überzeugen. Bei dem nach der
ibe der Preufs. Pharmakopöe bereiteten, bei dem
tzel und dem nach *Hensmans* dargestellten habe
einen bedeutenden Gehalt von beiden gefunden.
i der nach Ihrer neuesten Methode dargestellten
ch unter Umständen Antimonoxyd und Natron.
onders über den letzten Punct ins Klare zu kom-
ibe ich die verschiedenen Producte, die nach
erfahren durch Reduction des Schwefelantimon-
elnatronsalzes mit Antimonmetall erhalten wer-
r sich analysirt und Folgendes gefunden.

Der Kermes, welcher bei diesem Verfahren
i durch spontane Präcipitation sich ausscheidet,

Schwefelantimon	62,449
Antimonoxyd	26,672
Natron . .	1,812
Wasser . .	8,800
	99,733

Der Kermes, welcher bei diesem Verfahren
ie spontane Präcipitation und durch gleichzei-
lung mittelst Zusatz einer Säure entsteht, enthält:

Schwefelantimon	69,838
Antimonoxyd	20,282
Natron . .	0,802
Wasser . .	9,000
	99,922.

3. Der Kermes, welcher nach diesem Verfahren erhalten wird, wenn man den spontanen Niederschlag entfernt und hierauf die filtrirte Flüssigkeit mit einer Säure zersetzt, enthält:

Schwefelantimon	96,312
Wasser . .	4,000
	100,312.

Also nur dieser letzte ist reines Schwefelantimonhydrat und sollte ein solches statt des Kermes officinell seyn und nach der Reduction des Schwefelsalzes verfahren werden, um dieses Sulphür darzustellen: so wird man demnach, den spontanen Niederschlag erst absondern müssen, um ein solches zu erhalten.

Zusatz von *Ad. Duflos.*

Die eben mitgetheilte Notiz des Herrn Hofrath *Brandes* veranlaſste mich einige Versuche in obiger Beziehung anzustellen, woraus sich mir folgende Resultate ergaben:

1. Der durch spontane Präcipitation erhaltene Kermes verhielt sich allerdings, und zwar in solchen Fällen antimonoxydhaltig, wenn das zu seiner Bereitung angewandte Antimonschwefelsalz nicht durch wiederholte Krystallisation von allem anhangenden kaustischen Natrum befreit worden, und die mit Schwefelantimon übersättigte Lauge, während des Erkaltens, dem Zutritte der Luft ausgesetzt geblieben war. Hatte man diese Umstände wohl zu vermeiden gewuſst, auſserdem noch, zur Verdünnung der Flüssigkeit, abgekochtes luftfreies Wasser, und bei dem Sammeln, Auswaschen und Trocknen des Präcipitates die gröſste Vorsicht angewandt: so verhielt sich auch dieser durch spontane Präcipitation erhaltene Kermes frei von Oxyd.

2. Der durch spontane Präcipitation und gleichzeitige Fällung mittelst einer Säure erhaltene Kermes verhielt sich auch unter obigen hinderlichen Umständen oxydfrei, wenn nur die Fällung mit Vorsicht, d. h. unter langsamem Zusatze der verdünnten Säure und fleifsigem Umrühren des Ganzen, ausgeführt worden war, der entstandene Niederschlag mit Vorsicht gesammelt, mit abgekochtem luftfreien Wasser ausgewaschen, durch Auspressen zwischen hölzernen Platten von dem anhangenden Wasser zum grofsen Theile befreit und möglichst schnell bei gemäfsigter Temperatur, mit Vermeidung der Sonnenstrahlen, getrocknet worden war.

3. Auch der Kermes, welcher durch Fällung der Flüssigkeit nach Entfernung des spontanen Niederschlages erhalten wird, erfordert eine ähnliche Vorsicht in der Behandlung, wenn er rein und oxydfrei ausfallen soll, wie ich dieses schon gleich anfänglich, bei Bekanntmachung der in Rede stehenden Bereitungsart, hervorgehoben habe (in *Kastner's* Archiv 1830. B. I. H. 1. S. 68).

4. Ein besonders zu beachtender Umstand bei der Fällung des Kermes, ist die Verdünnung der Lauge und der zur Fällung anzuwendenden Säure, wozu man bei Arbeiten im Grofsen am besten die so leicht rein darzustellende Salzsäure anwenden wird, um die Entstehung des schwerlöslichen schwefelsauren Kali's zu vermeiden. Der Vortheil, welcher aus der Verdünnung der Flüssigkeit entspringt, beruht darauf, dafs das Antimonschwefelsalz schon zum Theil vom Schwefelwasserstoff, unter Fällung von Schwefelantimon und Bildung von wasserstoffschwefeligem Schwefelnatrium,

zerlegt wird, so dafs man bei Anwendung einer verdünnten Lösung, die Fällung mit Hülfe einer geringeren Menge Säure, als zur vollständigen Sättigung des, aus dem in der Lauge enthaltenen Schwefelnatriums hervorgehenden, Natrons erforderlich ist, bewerkstelligen kann, und in der Flüssigkeit ein Antheil wasserstoffschwefeligen Schwefelnatriums zurückbleibt, welches die Oxydation des Präcipitats nicht allein verhindert, sondern auch bereits gebildetes Oxyd wieder reducirt, wie ich es in einem Versuche beobachtete, wo ich etwas frisch gefälltes Algarottpulver absichtlich zu der Flüssigkeit zugesetzt hatte und der erhaltene Kermes sich dennoch oxydfrei verhielt. Ich habe versucht, die Lauge des Antimonschwefelsalzes durch Schwefelwasserstoff, welchen ich gasförmig einleitete, allein zu fällen; die Fällung erfolgte jedoch nur theilweis und unvollständig.*)

Der Gehalt des Kermes an Natron, welcher sich in den Vers. 1 u. 2 des Herrn Hofrath *Brandes* darbie-

*) Dagegen habe ich gefunden, dafs aus einer verdünnten Lösung des 5fach-Schwefelkaliums, durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas, 4 MG. Schwefel, unter Bildung von wasserstoffschwefeligem Schwefelkalium, vollständig gefällt werden. Es ergiebt sich hieraus der, bei Bereitung der Schwefelmilch wohl zu beachtende, Vortheil, dafs man diese Fällung recht wohl mit Vermeidung der so lästigen Schwefelwasserstoffgas-Entwickelung ausführen könne, wenn man nur dabei die Vorsicht beobachtet, Lauge und Säure hinlänglich zu verdünnen, letztere langsam unter fortwährendem Umrühren und nur so lange zuzusetzen, bis die anfänglich gelb gefärbte Flüssigkeit farblos erscheint und sich Schwefelwasserstoffgas zu entwickeln anfängt, bei welchem Zeitpunct ein weiterer Zusatz von Säure nur Schwefelwasserstoffgas, ohne Fällung von Schwefel, entbinden würde.

tet, rührt unstreitig von antimonichtsaurem Natrum her, dessen Bildung in dem Falle Statt findet, wenn die Flüssigkeit nach vollständiger Sättigung, wie es gewöhnlich geschieht, während des Erkaltens der Einwirkung der Luft ausgesetzt bleibt (a. a. O. S. 303).

---

5. *Neues Verfahren, das Tellur metallisch darzustellen,*

vom

Dr. *Cölreuter* in Karlsruhe.

Zu diesem Zwecke wurde eine Stufe Blättererz aus Nagyag in Siebenbürgen verwandt. Nachdem dieselbe gröblich gepülvert worden, wurde das Pulver in einen etwas geräumigen Glaskolben gebracht, und, mit Salpetersalzsäure übergossen, der Digestionswärme eines Sandbads überlassen, wobei die Einwirkung sich alsbald stark zeigte; nachdem diese nachgelassen, wurde die Hitze so weit vermehrt, dafs die Flüssigkeit zum gelinden Aufwallen kam, wobei sich auf der Oberfläche derselben abgeschiedener Schwefel zeigte.

Als die Säure gesättigt zu seyn schien, wurde das Flüssige abgegossen und der Rückstand noch einmal mit einer kleinen Menge Salpetersalzsäure übergossen, dann wie zuvor verfahren; als die ausgezogene Masse auch mit bewaffnetem Auge nichts mehr als Quarzkörnchen erkennen liefs, wurde solche als von Metalltheilen erschöpft angesehen.

Die erhaltenen Auszüge wurden im Sandbade verdunstet; es fielen während dieser Arbeit eine Menge Krystalle von Chlorblei nieder. Nach Absonderung derselben wurde die abgeklärte Flüssigkeit bis zur völligen Trocknifs abgeraucht, und dann mit destillirtem

Wasser ausgezogen. Es blieb ein graugrünliches Pulver zurück, das mit unzähligen feinen, metallisch glänzenden Goldflittern durchzogen war. Diese Pulvermasse betrachtete ich als eine theilweise wieder zersetzte Verbindung von Chlortellurgold, was sich auch später mir bestätigte, indem Säuren damit Telluroxyd-Salze bildeten, und zum Theile schwarzes Goldoxydul, mit metallischem Gold untermischt, zurückliefsen, während die ungelöst gebliebene Masse eine violettbraune Farbe annahm (wohl eine ähnliche Verbindung, wie der Goldpurpur des Cassius).

Da die oben beschriebene Extraction mit Salpetersalzsäure durch die Behandlung eines Theiles derselben mit Kali, nach der Angabe *Klaproth's* und ihrem weitern Verfolge, weder ein reines Telluroxyd gab, noch aus demselben sich metallisches Tellur darstellen lassen wollte, was auch, nach *Berzelius*, wegen eingegangener Verbindung des Tellurs mit Kali, oder Natron, wenn letzteres genommen worden, kein reines Tellur liefern soll: so schlug ich einen andern Weg ein, dieses Metall zu erhalten.

Ich brachte nämlich in die Chlortellurlösung die noch Spuren von Chlorgold enthalten könnte, einen reinen Eisendrath; es dauerte nicht lange, so bildete sich um den Draht ein schwarzer Beschlag, der nach einiger Zeit beträchtlicher wurde, und, als dieser aufhörte, durch Bewegung des Drahtes sich von demselben abstreifte. Dieses, dem schwarzen Goldoxydul ähnliche Telluroxydul, das auf dem Filter gesammelt, ausgesüfst und getrocknet wurde, zeigte beim Reiben mit *einem Elfenbein sogleich eine weifse metallische Farbe, und ist* somit, wie ich es nannte, Telluroxydul (?) oder,

was mir weniger wahrscheinlich ist, fein zertheiltes metallisches Tellur. (Es wäre zu versuchen, ob es nicht ähnliches Verhalten, wie der Platinschwamm zum Wasserstoffgase zeigt.)

Die Reduction eines Theiles von diesem Oxydul nahm ich in einer, an dem einen Ende zur Kugel geblasenen, Glasröhre vor, in die ich das Oxydul durch die eine offene Seite der Röhre gebracht hatte, und zwar in möglichst scharf getrocknetem Zustande; worauf ich die Glasröhre, allmälig erwärmt, zwischen die glühenden Kohlen eines kleinen Kohlenbeckens, in schräg aufwärts stehender Richtung, die offene Mündung seitwärts gerichtet, brachte. Es stiegen alsbald Dämpfe auf, die sich nur einige Linien vom Oxydul entfernt in Wassertropfen verdichteten, durch deren mögliches Zurückfallen eine Explosion und Zersprengung der Glasröhre zu besorgen war. Um diese zu verhüten, fachte ich mittelst eines kleinen Handblasebalges die Kohlen zur stärkern Gluht an, worauf sich alsbald das Wasser in Dampfgestalt verflüchtigte, und das Oxydul unter einem klappernden Ertönen *vor dem Erglühen schmolz* und aufwallte, vom Feuer entfernt, noch etwa 3 Minuten flüssig blieb, alsdann aber zum weifsen glänzenden Regulus erstarrte. Derselbe hat einen ziemlich starken Metallglanz, hält in der Farbe das Mittel zwischen Zinn und Silber, doch etwas in das Röthliche spielend, nimmt Politur an, wobei aber das weifse Papier, auf welchem das Metall gerieben wird, eine bleigraue Färbung annimmt.*)

---

*) Nach einigen Versuchen des Unterzeichneten scheint dieses Verfahren ihm nicht ganz geeignet, reines Tellur zu erzielen, indem das Tellur anfangs oxydhaltig niederfällt, (oder

Im Uebrigen fand ich alle bereits von dem Tellur bekannten Eigenschaften an dem meinigen bestätiget. Weinsaures Telluroxydul erhielt ich in blendendweifsen Nadeln krystallisirt, die sich leicht in Wasser lösten, süfslich metallisch schmeckten, zu $\frac{1}{10}$ Gr. schon ekelerregend wirkten, zu $\frac{1}{4}$ Gr., in 1 Unze destillirten Wassers gelöst, in den Magen kleiner Thiere, wie in den eines erwachsenen Menschen gebracht, mehrmaliges Erbrechen bewirkten. Es ist demnach noch ein stärkeres Emeticum als der Brechweinstein.

Dafs das Tellur, als ein eigenthümliches Metall, auch seine eigenthümlichen Wirkungen, besonders als Metallsalz, auf den thierischen Körper habe, ist um so weniger zu bezweifeln, als bei dessen Verflüchtigung durch Feuer sich ein eigenthümlicher starker Geruch verbreitet, den auch diese Metallsalze beim Verbrennen zeigen. Wäre diefs Metall nicht so selten, so

mit mehr oder weniger basischem Tellursalze gemengt) und sucht man durch fortgesetztes Digeriren mit Eisen den Niederschlag vollständig zu reduciren, so scheint sich Tellureisen zu bilden; wenigstens entwickelte concentrirte Salzsäure aus diesem Niederschlage Tellurwasserstoffgas und nahm Eisen daraus auf, und das anhaltendste Digeriren und Kochen mit Salzsäure vermochte nicht allen Eisengehalt zu entfernen. Auch Selen bleibt dem Tellur beigemengt, wenn das Erz Selen haltig war; ist es Wismuth haltig, so pafst dieses Verfahren natürlich gar nicht. Aus dem Tellurwismuth gelang die Abscheidung am Besten durch Fällen mit Schwefelwasserstoff, Scheidung der Schwefelmetalle durch Schwefel-Ammonium oder Alkalimetallsulphuride, Niederschlagung des Schwefeltellurs aus dieser Lösung durch Säuren und Abtreiben des Schwefels in einer Glasretorte — nach Angabe von *Berzelius*. Schwefelammonium liefse sich vielleicht am Besten durch Destillation trennen. Auch läfst sich vielleicht wohl vom *trockenen* Chlorgas Anwendung machen zur Scheidung des Tellurs, was zu versuchen mir bis dahin nicht Mufse genug blieb. *Schw.-Sdl.*

würden wir wohl, bei vorsichtiger Anwendung auf den kranken thierischen Körper, vielleicht in bis jetzt schwer oder ganz unheilbar erschienenen Krankheiten, ein gutes Heilmittel an demselben erhalten, was mit der Zeit wohl immer noch geschehen kann, wenn die Tellurerze, beim Ausbringen ihres Goldgehaltes, für sich in einer Weise bearbeitet würden, wobei das Tellur nicht wie bisher verflüchtigt, sondern gleichfalls gewonnen würde.

---

6. *Ueber die Zersetzung des Chromchlorids durch Erhitzung*,

von

*Gaulthier de Claubry.**)

Eine ungenaue Angabe eines von *Vauquelin* ausgeführten Versuches hat mehrere Autoren veranlafst, die Calcination des Chromchlorids in einer Retorte als ein Verfahren zur Erhaltung des metallischen Chroms zu bezeichnen; und noch vor Kurzem citirte *Berthemot*, in einer Denkschrift über die Metallbromide, diese Eigenschaft als wichtig.

Im Jahr 1820, als ich Repetitor bei der polytechnischen Schule war, trug mir Herr *Thénard* auf, auf diesem Wege metallisches Chrom für eine Vorlesung zu bereiten. Ich calcinirte zu wiederholten Malen Chromchlorid, welches durch Auflösen von kohlensaurem Chromoxydhydrat oder von Chromsäure in Salzsäure erhalten worden war, aber vergebens und ohne Erfolg. In der Meinung, dafs die Hitze eines gewöhnlichen Reverberirofens nicht hinreichend sey, wiewohl

*) Aus den *Ann. de Ch. et Ph.* T. XXXXV. S. 109 ff. übersetzt von *Ad. Duflos.*

man sogar gesagt hatte, daſs die Zersetzung in einer beschlagenen gläsernen Retorte bewerkstelligt werden könnte, bediente ich mich einer sehr guten, mit einem dünnen Beschlag überzogenen Porcellanretorte, und erhitzte sie vor einem treſflichen Gebläse bis zu dem Puncte, wo sich die Retorte erweichte. Nachdem sie zerbrochen worden war, fand ich eine ziemliche Menge grünen Chlorids am Boden, desgleichen in Nadeln von Pfirsichblüthfarbe an den Wänden, aber keine einzige Spur metallischen Chroms. Erstaunt über dieses Resultat, bat ich Herrn *Vauquelin* mir einiges Nähere über den von ihm ausgeführten Versuch mitzutheilen; er übersandte mir nachfolgende Notiz, von welcher ich geglaubt habe, daſs es nützlich seyn würde, sie bekannt zu machen, damit dadurch der Meinung, als herrsche ein Irrthum in dieser Arbeit unseres berühmten Analytikers, vorgebeugt, und eine Thatsache, welche zum Irrthum verleiten könnte, berichtigt werde. Diese Notiz lautet also:

Verfahren, welches von Vauquelin zur Darstellung des metallischen Chroms angewandt wurde.

Wenn man Behufs der Reduction des Chroms Oxyd und Kohle anwendet, so gelingt die Operation niemals gut, welchem Hitzgrade man auch die Mischung unterwirft.

Die Chromsäure wird minder schwierig reducirt, von 72 Theilen hat *Vauquelin* 24 Theile metallisches Chrom erhalten.

Mit dem salzsauren Chromoxyd gelang es ihm aber am besten. Das Verfahren, welches er hierzu anwandte, und welches weder in den *Ann. de Chim.*, noch in dem *Journ. des Mines*, wo sich die betreffenden Denk-

schriften befinden, ausführlicher beschrieben worden ist, besteht in Folgendem:

1. Man behandelt das in unfühlbares Pulver verwandelte chromsäure Blei mit seinem 4- bis 5fachen Gewichte Hydrochlorsäure bis zur vollständigen Auflösung.

2. Man verdampft zur Trocknifs und löst das salzsaure Chromoxyd wieder in Alkohol auf, um das Chlorblei zu entfernen.

3. Man verdampft abermals bei gelinder Wärme bis zur Syrupsdicke, mischt mit einer hinreichenden Menge Oel und etwas Kohle, wenn dieses nöthig ist, um einen Teig zu machen, und bildet daraus eine Kugel.

4. Man legt diese in einen kleinen ausgefütterten Tiegel, welcher selbst in einen anderen, mit Kohlenstaub ausgefüllten, Tiegel eingeschlossen wird, und setzt das Ganze, ungefähr 1 Stunde hindurch, einem guten Gebläsefeuer aus.

Zusatz von *Schweigger-Seidel.*

Seit Publication der vorstehenden Notiz hat Herr Prof. *Liebig* in Giefsen die Reduction der Chromchloride durch Ammoniak in viel niederer Hitze bewerkstelligen und metallisches Chrom daraus darstellen gelehrt (*Poggendorff's* Ann. 1831. 2. Bd. XXI. S. 359). Dasselbe Verfahren hatte *Liebig* schon vorher zur Darstellung des metallischen Titans benützt und zu ähnlichen Reductionen einiger anderer Metalle empfohlen (*ebend.* 1. S. 159). Die erste Veranlassung dazu hat die Beobachtung *Heinrich Rose's* gegeben, dafs das von ihm dargestellte Chlortitan-Ammoniak beim Erhitzen, unter theilweiser Zersetzung in metallisches Titan, sublimire (*ebend.* Bd. XVI. S. 58). Eine 2 bis 3 Fufs lange

und ½ Zoll weite Glasröhre wird mit frisch bereitetem Chlortitan-Ammoniak locker etwa zur Hälfte gefüllt und mit einem Apparate zur Entbindung des Ammoniakgases verbunden; das durch Aetzkali ausgetrocknete Gas wird langsam über das Salz hinweggeleitet, während die Röhre, von ihrer leeren Hälfte an allmälig fortschreitend, bis zum Weichwerden des Glases erhitzt wird. Durch eine kleinere Röhre, die man 6 bis 8 Zoll tief in das kältere Ende der Reductionsröhre hineinsteckt und öfters herausnimmt und abwischt, läſst sich die Verstopfung dieser letzteren durch sublimirenden Salmiak sehr leicht verhüten. Das pulverige dunkelviolettblaue, oder in Form kleiner kupferglänzenden Blättchen zurückbleibende Metall darf nicht heiſs an die Luft gebracht werden, weil es sich sonst leicht entzündet und zu Titansäure verbrennt. Eben so erhält man das Chrom aus beiden Chromchloriden durch Reduction mit Ammoniak. Uebrigens macht *Liebig* darauf aufmerksam, daſs das grüne salzsaure Chromoxyd sich erst bei einer Temperatur von 200 bis 300°, unter Wasser-Entwickelung, in glänzendes, pfirsichblüthrothes, krystallinisches, schwammiges Chlorür umwandele; und daſs durch Glühen des Chlorürs an der Luft ein grünes Chromoxyd von ausgezeichnet schöner Farbe erhalten werde, während das verglimmende Metall auch beim fortgesetzten Glühen durchaus keine grüne Farbe annehme. Ob unter diesen letzteren Umständen daher vielleicht ein Oxyd von anderer Zusammensetzung sich bilde, ward indeſs nicht untersucht.

---

7. *Mineralogische und krystallographische Beobachtungen*,

von

August Breithaupt.

I.

Ueber eine neue Art der Tetartoëdrie hexagonaler Gestalten, am rhomboëdrischen Dioptas-Chalzit beobachtet.

Die Symmetrie-Gesetze in den hexagonalen Gestalten sind so einfach, daſs wir eine gleich groſse Verschiedenheit in keinem andern Krystallisations-Systeme wissen. Dennoch kommt ein neues hinzu.

Die einfachen hexagonalen Gestalten sind *an sich* entweder holoëdrisch oder hemiëdrisch oder tritoëdrisch oder hektoëdrisch, d. i. vollflächig oder halbflächig oder drittelflächig oder sechstelflächig. Allein *in den Characteren der Combinationen*, welche zugleich nach der Lage und Richtung (Stellung) der Gestalten zu einander mit beurtheilt werden, kann eine an sich hemiëdrische Gestalt z. B. ein Rhomboëder als eine tetartoëdrische erscheinen. Dabei muſs man die beiden normalen, um 30° in der Horizontal-Ebene von einander gedrehten Richtungen und die Zwischen-Richtung oder abnormale unterscheiden; denn bei den Mineralien kommen in allen denselben nur selten gleichnamige Grade der Regelmäſsigkeit vor. Auch wiederholen sich einige Grade der Regelmäſsigkeit mit geänderten Abmessungen, wie denn bereits die Diplohemiëdrie an den Quarzen, die Triplohektoëdrie an den Turmalinen und die Triplotritoëdrie an dem haplotypen Apatit nachgewiesen worden.

Von der *Tetartoëdrie*, welche in diesem Systeme

nur in Zwischergestalten existiren kann, hatten wir bis jetzt eine einzige Art, die der Quarze, kennen gelernt, und ihre Gestalten, die Trapezoëder, sind geneigtflächige.

Einige neuerlich acquirirte Krystalle des *rhomboëdrischen Dioptas-Chalzit's* oder Kupfer-Smaragds in den bergakademischen Sammlungen, und einige dergleichen, welche dem Herrn Geh. Kabinetsrath *Heyer* zu Dresden gehören, zeigten mir ein neues Symmetrie-Gesetz der Tetartoëdrie, und man könnte sagen, ein solches, dessen Existenz zu vermuthen war. Ich untersuchte nun den Dioptas ausführlich.

Die *Primärform* desselben, in den Zeichnungen anderer angegeben und mit P bezeichnet, ist ein sehr *flaches Rhomboëder*, R, was bisher meines Wissens nur durch *Phillips* gemessen war; allein seine Untersuchung kann nur eine approximative gewesen seyn, indem er die Neigung der Flächen an Polkanten zu 126°17′, um 0°22′ zu grofs angiebt. Das Mineral spaltet sehr gut nach seinem primären Rhomboëder; defshalb machte ich mir aus einem dickern und ohnehin verbrochen gewesenen Krystall eine schöne und trefflich spiegelnde Spaltungsgestalt, welche ich ganz genau und perimetrisch messen konnte. Ich fand die Winkel an der Mittelkante ganz übereinstimmend = 125°55′ und 54° 5′, und liefs es dabei an dem nöthigen Repetiren nicht fehlen. Die für die Progressions-Theorie nächststehende schematische und tesserale Gestalt ist das Hexadodekatoëder (Rhomboëder des rhombischen Dodekaëders) und bei $\frac{157}{180} = (\frac{8}{9} - \frac{1}{60})\ \frac{1}{2} H$ Theilwerth, erfolgt jener Winkel = 125° 55′ 6,2″ und die Neigung gegen die Hauptaxe = 58° 20′ 8,5″.

Dieses Rhomboëder nimmt demjenigen, welches in der Fig. 1. (Taf. I.) mit r bezeichnet ist, dem $-2R$, d. i. einem Rhomboëder von doppelter Axenlänge in der um 60° gedrehten Richtung, die Kanten gerade weg. Auch dieses r habe ich an einem Krystall und zwar an den drei Polkanten des einen Endes gemessen, was jedoch nicht perimetrisch geschehen konnte, und fand diese Winkel:

$$\left.\begin{array}{l} 95^\circ\ 23' \\ 95^\circ\ 24' \\ 95^\circ\ 27' \end{array}\right\} \text{im Mittel. } 95^\circ\ 24\tfrac{2}{3}'$$

wogegen die Berechnung aus R für $-2R$

$95^\circ\, 26'\, 39{,}4''$ an Polkanten und
$39^\circ\ 1'\, 54''$ gegen die Axe

giebt.

Die Geringfügigkeit dieser Differenzen hat man nur auf Fehler der Beobachtung zu rechnen, und wir dürfen behaupten, daſs *die Gestalten der ersten normalen Richtung rein hemiëdrisch* sind.

Es ist der Bemerkung werth, daſs die Winkel des Rhomboëders r homöometrisch mit den Chabasiten und Quarzen sind, und daſs sich an allen diesen Mineralien der gänzliche *Mangel basischer Flächen* wiederholt, welche Erscheinung Herr *Weiſs* bekanntlich zuerst beim Quarze hervorhob, und die in Dimensions-Verhältnissen der Gestalten ihren Grund zu haben scheint; denn sie kommen alle dem Werthe von $\frac{8}{9}$ Hexaëderaxe sehr nahe.

Der gezeichnete Krystall zeigt auſser den Flächen

$$r = -2R$$
$$S = S\,\infty \text{ oder } R\,\infty$$

d. i. ein Prisma in der von beiden Rhomboëdern um 30° gedrehten zweiten normalen Richtung, noch die Flächen o und u, denen an zwei Enden eines Krystalls,

da, wo sie beobachtet werden konnten, die *parallelen* gegenüber lagen.

Flächen, welche mit aufrecht stehenden Rhomboëdern parallele Combinations-Kanten bilden, dabei weder vertical stehen, noch die Polkanten gerade abstumpfen, sind stets skalenoëdrische, es gehören mithin die Flächen o und u zweien Skalenoëdern an. Jedes dieser Skalenoëder tritt aber nur als eine parallelflächige Hälfte auf, also jedes in einer solchen, die ein *Rhomboëder* giebt. Ein Skalenoëder ist aber selbst eine hemiëdrische Gestalt, sowohl an sich als in seiner abnormalen Richtung; die Hälfte einer hemiëdrischen Gestalt giebt aber eine *tetartoëdrische.* Und so zeigt denn der Dioptas eine *parallelflächige Tetartoëdrie*, kürzer *Paratetartoëdrie* durch Rhomboëder dritter Art, wie sie noch nicht bekannt war, aber von Hrn. *Naumann* allerdings erwartet wurde (vgl. dessen *Krystallographie* Bd. I. S. 294).

Es schien mir der Mühe zu lohnen, durch Messungen zu ermitteln, welche *krystallographischen Werthe* jenen skalenoëdrischen Rhomboëdern oder rhomboëdrischen Skalenoëder-Hälften zukämen, und die angestellten Beobachtungen ergaben:

$$o \text{ auf } r = 2° 52' \text{ bis } 3° 0'.$$

Wegen einer ganz leisen Krümmung und der Art derselben aber mufste ich 2° 52′ als den richtigern Winkel ansehen. Ferner

$$u \text{ auf } r = 3° 22' \text{ bis } 3° 29'$$

wo dieselbe Bedingung eintrat und 3° 22 richtiger als das Mittel erschien.

Nach *Naumann* (dessen *Krystallographie* §. 345. *S. 433*) ist nun

$$o = -\frac{\frac{12}{7} R^{\frac{10}{9}}}{2}$$

oder, da ich lieber für die Skalenoëder auch den Buchstaben S gebrauche,

$$o = -\frac{\frac{12}{7} S^{\frac{10}{9}}}{2}$$

d. h. die Flächen o sind ein halbes Skalenoëder, das aus einem Rhomboëder abzuleiten ist, welches $\frac{12}{7}$ Axenlänge des primären hat, ein Werth, der für die skalenoëdrische Axenlänge jener Gestalt auf $\frac{10}{9}$ vergrößert (Ableitungszahl) werden muſs. Diese Werthe rückwärts geben genau 2° 52′.

Eben so ist nun nach *Naumann* §. 344

$$u = -\frac{2 R^{\frac{7}{6}}}{2} \text{ oder } -\frac{2 S^{\frac{7}{6}}}{2}$$

d. h. die Flächen u geben ebenfalls ein halbes Skalenoëder, welches aus einem Rhomboëder abzuleiten ist, was sich ebenfalls in der um 60° gedrehten Richtung gegen das primäre befindet (—), und die doppelte Axenlänge von demselben hat, d. i. r in der Zeichnung. Daraus wird das halbe Skalenoëder nach der Zahl $\frac{7}{6}$ abgeleitet. Rückwärts giebt dieses 3° 25′, also nur 3 Minuten von derjenigen Beobachtung verschieden, die ich als die richtigere ansehen zu müssen geglaubt habe.

Obige krystallographische Formeln erscheinen, wie allemal, etwas einfacher, wenn man dasjenige Rhomboëder, mit welchem die skalenoëdrischen Flächen parallele Combinations - Kanten bilden, als Einheit ansieht, nämlich r als Primärform; dann wäre

$$o = +\frac{\frac{6}{7} S^{\frac{10}{9}}}{2}$$

$$u = +\frac{S^{\frac{7}{6}}}{2}$$

Und daſs die Rhomboëder-Axe der einen Gestalt den umgekehrten Werth der Ableitungszahl einer andern hat, ist ein mehrfach bekanntes Verhalten, z. B. bei Karbon-Späthen, mithin ganz in der Analogie.

Wenn eine dieser tetartoëdrischen Gestalten oben rechts liegt, erscheint sie dann unten links, und dreht man sie um, (man drehe z. B. die vorliegende Kupferplatte um 180°) so erscheint das Gegentheil. Es giebt hier also *kein bestimmtes* Rechts und Links, und deſshalb erscheinen mir auch Beizeichen dafür als überflüssig. Dagegen sind solche Beizeichen bei den Quarzen u. s. w. unentbehrlich, weil an ihnen Gestalten von einem bestimmten Rechts und von einem bestimmten Links auftreten.

Noch muſs ich anführen, daſs an den Krystallen zuweilen und zufällig eine Fläche der Gestalten *o* und *u* fehlt, was besonders von *o* gilt, so wie es denn auch Krystalle giebt, die das völlige Verschwundenseyn derselben nachweisen, blos die Flächen *r* und *s* haben. Nie aber kommt eine Spur zu einem *ganzen* Skalenoëder vor. Auch die Primärform habe ich nicht als äuſsere Krystallfläche gesehen. Das Prisma scheint, zufolge einiger Beobachtungen bei schlechter Spiegelung, entweder ein sehr spitzes Skalenoëder, oder, und dieſs wahrscheinlicher, ein Prisma zu seyn, an den Combinations-Kanten etwas nach den Polen hin gekrümmt.

Aus allen Untersuchungen geht hervor, daſs der *rhomboëdrische Dioptas-Chalzit* in der ersten normalen Richtung *hemiëdrisch*, in der Zwischenrichtung aber *paratetartoëdrisch* sey. Man bringe dieses Ergebniſs mit der folgenden Abhandlung über die Tetartoëdrie der Schwefelkiese in Verbindung.

Es mögen hier noch einige Beobachtungen anderer Art, an demselben Minerale, Platz finden.

Sein Strich ist mehr himmelblau als spangrün.

Das specifische Gewicht fand ich:

3,270 drei kleine Krystalle, von einigen unbedeutenden Klüften nicht ganz frei.

3,301 ein großer Krystall, mit einem schwarzen Fleck eines fremden Körpers.

Beide Wägungen sind aus angeführten Gründen nur annährend. Das richtige Gewicht dürfte 3,28 oder 3,29 seyn.

Die neueste chemische Analyse gab Herr *Hess* (in *Poggendorff's* Ann. d. Phys. B. XVI. St. 2. S. 362)

Kieselerde	36,851
Wasser	11,517
Kupferoxyd	45,100
Kalkerde	3,386
Talkerde	0,218
	99,433

und die chemische Formel dafür ist

$$\dot{C}^3 \dddot{Si}^2 + 3 \dot{\dot{H}} \ (CSi^{\frac{2}{3}} + 3\ Aq).$$

II.

Ueber eine neue Art der Tetartoëdrie bei Gestalten, welche dem tesseralen System angehören, an Schwefel-Kiesen beobachtet.

In der Vorrede zu meiner im vorigen Jahr erschienenen *Uebersicht des Mineral-Systems* heifst es S. V. und VI.:

„Bisher war ich umsonst bemüht, die ungleichkantigen tesseralen Gestalten in dem Grade der Regelmäfsigkeit am Reflexions-Goniometer zu finden, in welchem sie bis jetzt allgemein angesehen wurden. Nur beim Tetraëder, Hexaëder, Oktaëder und rhombischen Dodekaëder finde ich alle Winkel so, wie sie von der Theorie bestimmt worden. Oft ist sogar die Art der

Regelmäfsigkeit eine ganz andere, als man nur irgend ahnen mochte. So wird man z. B. künftig Schwefelkies u. s. w. auf eine (aber auch nur auf die eine) hexagonale Axe aufrecht stellen müssen. Es sey erlaubt, hier eins der auffallendsten Resultate vorläufig anzudeuten — man wird sich nämlich bei den genauesten Messungen umsonst bemühen, das domatische (pentagonale) Dodekaëder in der bisher angenommenen Symmetrie zu finden: Zwei Flächen, die auf eine hexaëdrische Fläche aufgesetzt sind, haben allemal zweierlei Neigung gegen dieselbe, und zwar im Ganzen auf die Weise, dafs daraus zwei einfache Gestalten, ein flaches und ein spitzes Rhomboëder erfolgen, und nur das spitze Rhomboëder (*b* in Fig. 2. Taf. I.) hat Dimensionen, welche mit der sonst angenommenen Regelmäfsigkeit zusammen stimmen, indem das andere Rhomboëder (*a*) etwas langaxiger ist, als es nach früherer Vorstellungsweise seyn würde. Jene Neigungs-Differenz beträgt zwar nur 4 Minuten bei dem *gemeinen Schwefel-Kiese* von Carrara, Schemnitz, Traversella, Arendal, aber sie ist constant und besonders merkwürdig durch physikalische Beschaffenheiten unterstützt; bei dem *synthetischen Schwefel-Kies*, oder dem Glanzkobalt von Skutterud in Norwegen, erreicht sie schon 12 Minuten, und doch lassen die angewandten Krystalle, namentlich des letztern, nichts zu wünschen übrig."

Hiermit ist das Wesentliche der neuen Thatsache dargelegt, die ich früher kannte, als die Tetartoëdrie des Dioptases. Man kann und wird Zweifel haben gegen die Wirklichkeit der gefundenen Differenz; allein ich erhielt sie constant unter allen Modificationen des Centrirens, und dabei erhielt ich die

Flächen-Neigungen des Hexaëders und des Oktaëders auf die Minute genau, wie sie seyn soll und ist. Wären die Differenzen Fehler der Beobachtung, so hätten solche Fehler auch bei diesen absolut regelmäfsigen Gestalten wiederkehren müssen. Uebrigens trat ja die gefundene Abweichung nur theilweise, nur an der Hälfte der Combinations-Kanten ein. Endlich ist die Differenz am synthetischen Schwefelkiese schon so bedeutend, dafs sie einem fertigen Krystallmesser durchaus nicht entgehen kann.

Die Flächen *a* und *b*, welche zusammen eine Gestalt geben, die man bisher als eine einfache (das domatische Dodekaëder) angenommen, wären eine parallelflächig hemiëdrische Gestalt, und zwar eine Zwischengestalt zwischen Hexaëder und rhombischem Dodekaëder. Soll dieselbe in zwei Hälften zerfallen, bei der Art der Neigungsverschiedenheit je zweier Flächen gegen eine des Hexaëders, so sind auch keine anderen Hälften als einfache Gestalten möglich, als die gefundenen — Rhomboëder, die aber nunmehr als Hälften von Skalenoëdern erscheinen. Sowohl jedes seynsollende domatische Dodekaëder ist eine hemiëdrische Gestalt, als auch jedes Skalenoëder; mithin ist die Hälfte davon in Bezug auf Hexaëder eine tetartoëdrische Gestalt. Nicht allein die einzige Art und Weise, wie Symmetrie hierbei noch möglich ist, sondern auch die Ableitung der Gestalten nöthiget uns, die Schwefel-Kiese auf die eine hexagonale Axe, nunmehr die *Hauptaxe* aufrecht zu stellen, wie es in Fig. 2 geschehen ist. Es existirt also hier eine Hauptaxe, wenn sie auch für Hexaëder, Oktaëder und überhaupt für die vier gleichkantigen tesseralen Gestalten nicht nöthig wäre. Da-

gegen existirt jenes domatische oder pentagonale Dodekaëder nicht als einfache Gestalt, die Existenz desselben ist mindestens durch Erfahrung noch nicht nachgewiesen.

Bei den gemeinen Schwefelkiesen sind die Neigungen von

$$a \text{ auf } H = 26^\circ\, 30'$$
$$b \text{ — — } = 26^\circ\, 34'.$$

Wären die Neigungen beide gleich $26^\circ\, 33'\, 54''$, dann hätte man die Varietät $\frac{\frac{1}{2}J'}{2}$ oder nach *Naumann* $\frac{\infty O2}{2}$ des Dodekaëders. Die holoëdrische Gestalt dazu, in der Stellung wie Fig. 2, also $\frac{1}{2}J'$ oder $\infty O2$, d. i. ein hexaëderkantiges Ikositessaraëder, würde aus den zwölf an beiden Polen anliegenden Flächen kein Skalenoëder, sondern eine hexagonale Pyramide geben (*Naumann's* Krystallographie Bd. II. S. 154). Wären aber die auf den Hexaëder-Flächen aufliegenden Pyramiden kurzaxiger als jene Varietät, dann entstünde aus solchen zwölf Flächen ein *Skalenoëder*, dessen kürzere Polkanten identisch mit den hexaëdrischen Polkanten wären. Diesen Fall haben wir wirklich; nur dafs, statt des ganzen Skalenoëders, blos die rhomboëdrische Hälfte erscheint. Wir sehen also, dafs der hexagonale Charakter der Combinationen in Analogie mit dem Dioptas fordert, dafs die Fläche *a* eine andere Neigung habe als die $= 26^\circ\, 33'\, 54''$. Selbst der Umstand wiederholt sich, dafs *a* flacher auf *H* aufliegt als *b*, gerade wie *o* flacher auf *r* auflag als *u*. Auch erscheint das Hexaëder in dieser Stellung *hemiëdrisch*. Kurz, es findet in jeder Beziehung die vollkommenste Correspondenz Statt zwischen Dioptas und Schwefelkies,*)

*) Diefs zeigt auch eine genaue Betrachtung der beiden vom

und auch dieser ist *paratetartoëdrisch*, und die *Combinirung einaxiger Gestalten mit vielaxigen* ist aufser Zweifel. Darum bin ich der Meinung, dafs *solche* einaxige Gestalten in ihrem wahren Charakter krystallographisch zu bezeichnen sind. Bei dem gemeinen Schwefelkiese wird man, den oben angeführten Abmessungen zufolge, diese Formeln erhalten:

$$a = + \frac{\frac{1}{520} H^{347}}{2}$$

wenn wir H = Hexaëder anstatt R oder S einsetzen, und

$$b = + \frac{H^3}{2};$$

bei dem synthetischen Schwefelkiese wird

$$a = + \frac{\frac{1}{26} H^{\frac{39}{2}}}{2}$$

$$\text{und } b \text{ ebenfalls} = + \frac{H^3}{2}$$

Da, nach Obigem, die Abweichung des Skalenoëders a von der hexagonalen Pyramide nur etwa 4 Minuten bei dem gemeinen Schwefelkies ist: so mufsten auch ein äufserst flaches Rhomboëder und eine sehr grofse Ableitungszahl erfolgen, und es ist sehr auffällig, wie eine Abweichung des Skalenoëders a bei dem synthetischen Schwefelkies um 12 Minuten schon viel einfachere Werthe resultiren läfst.

Am gemeinen Schwefelkiese kommen Zwillings-Krystalle vor, welche allerdings an *einer* hexaëdrischen Fläche die Neigung der anliegenden Flächen gleich ergeben, z. B. beide 26° 34′; jedoch findet man nun nicht allein an der andern parallel liegenden hexaëdrischen

---

Herrn *Heinrich von Bünau* entworfenen Zeichnungen. Man darf sich nur das Prisma *f* in Figur 1 weg denken.

Fläche beide anliegende Flächen 26° 30′, sondern die regelmäfsige Zusammensetzung wird noch durch eine Naht, die das Hexaëder gleichsam halbirt, bestimmt angedeutet u. s. w. Auch scheint es, dafs von vier oktaëdrischen versteckten Spaltungsrichtungen eine deutlicher als die anderen sey, und manchmal ist nur diese eine, wenn auch überhaupt mit Unterbrechung, zu erhalten.

III.

Specifische Gewichte einiger Mineralien. *)

(Neue Bestimmungen von denen, die mit † bezeichneten zweimal genommen wurden.)

2,125 *Desmin*; vom Wirsberge bei Kulmbach.

2,194† *Chloropal***) (der H. H. *Bernhardi* und *Bucholz*); von Hunghwar in Ungarn.

2,236 *Laumonit* von Poullaouen in der Basse-Bretagne.

2,261 Pistaciengrüner *Pechstein* von der grofsen Bonza-Insel.

2,272 Reinster olivengrüner *desgl.*; aus dem Triebischthale bei Meifsen.

2,347 } 2,350 } Eigenes *Mineral von Normark* in Schweden, bisher für Pikrolith gehalten; Versuche mit Stücken, welche den Kalamit begleiten.

2,353 Reinster grauer *Perlstein*.

2,362 Schwarzer *Obsidian*, der darin vorkommt, aber fast um drei Grad härter als jener Perlstein ist; aus Nieder-Ungarn.

---

*) Vgl. S. 125 des vorigen Heftes.

**) Dieses Mineral ist zwar dem Pinguit sehr ähnlich, dennoch, besonders durch höhern Härtegrad, davon verschieden. Den Chloropal kann man nicht zum Opal rech-

2,484 Zeisiggrün-schwefelgelber *Pikrolith*; vom Hohen Hahn bei Limbach in der Gegend von Chemnitz.

2,488 *desgl.* berggrün; vom Monte Zoallo bei Lecca in Parma.

2,504 *desgl.*, zeisiggrün; vom Hohen Hahn.

2,513 *desgl.*, berggrün beim Daraufsehen, ölgrün beim Durchsehen, höchst ausgezeichnet und frisch; von der Schwarzenberger Lager-Formation im Erzgebirge.

2,528 *desgl.*, weifser; von Hartmannsdorf bei Penig.*)

2,609 Edler *Serpentin*; vom Boden bei Marienberg.

2,609 Grünlichweifser *Chalcedon*; von Island.

2,785 Traubiger *Speckstein*; von Bona Lanzone bei Genua.

2,790 } 2,797 } Lichter seladongrüner *Speckstein*; von der Grube Weidmann im Forstwalde bei Schwarzenberg im Erzgebirge.

3,008† Der gewöhnliche *Pyrosmalit* **) von Philipstad in Schweden.

---

nen. Er ist ein selbsständiges Mineral. Den Pinguit analysirt so eben Herr *Kersten.*

*) Pikrolith erscheint etwas weniger schwer und mehr hart als der edle Serpentin, und ist doch wohl ein selbstständiger Körper.

**) Dieser gewöhnliche Pyrosmalit ist nicht allein von geringerem specifischen Gewicht, als der früher von mir gewogene (3,173), sondern auch von viel geringerer Härte. Wahrscheinlich ist er etwas verwittert und man sucht ihn auch meist nur aus alten Halden. Der frische, härtere und schwerere ist optisch einaxig; und also bestimmt hexagonal. Er zeigt auch Farbenwandelung, braun parallel mit der Axe, roth und röthlich senkrecht auf die Axe gesehen. Den Perl-Glimmer habe ich sehr ausgezeichnet als optisch zweiaxig erkannt, er ist also nicht hexagonal, obwohl ihn Hr. *Mohs* rhomboëdrisch nennt.

3,257† *Sillimanit* in reinsten blaſs nelkenbraunen Spaltungsstücken. Wird von Anderen zu hoch angegeben.

3,327 *Dyskolit*, dunkel grünlichweiſs; vom Pacher in Steiermark.

3,400 } 3,452 } Reine Bruchstücke von *Yttrocerit*, unvollkommen spaltbar nach einem tetragonalen oder sehr wenig geschobenen rhombischen Prisma.

3,460 Akenthiner *Epidot*, ein schöner Krystall; von Arendal.

3,536 } 3,543 } *Akmitischer Pyroxen* oder Akmit, in ganz frischen Krystallen.

3,770 Ein Krystall und } Kupferlasur; von Chessy
3,775 eine zerkleinte Partie } bei Lyon.

3,953 Weiſser *strontischer Thiodin-Spath* (Cölestin); von einem mir unbekannten Fundort in Nord-Amerika.

4,007 *Schwarze Zinkblende* vom Eislebener Stolln bei Schneeberg im Erzgebirge.

4,142† Phosphorsaure Yttererde, für welches Mineral *Glocker* den passenden Namen *Ytter-Spath* vorgeschlagen. Andere geben das Gewicht viel zu hoch an.

5,078 Hochgelber *gemeiner Schwefel-Kies*, in Hexaëdern; aus Piemont.

5,839 *Arsen-Kies* von Freiberg, in zarten sehr schönen Kryställchen.

5,839† Polymorpher *Tripel-Glanz* (Bournonit) vom Wolfsberg am Harze.

5,951 Reinste Krystalle des *bleiischen Chrom-Spath's* (Rothbleierzes) von Beresofsk in Sibirien.

6,127 Arsen-Kies vom Eislebener Stolln bei Schneeberg.

6,265 *Bleiischer Thiodin-Spath* (sogen. Bleiglas); vom Harze.

6,831†Brauner *Blei-Spath* von Zimapan in Mexico.

6,960 *Brauner Blei-Spath* von Poullaouen in der Basse Bretagne; nicht die von Herrn *Kersten* untersuchte Abänderung, sondern eine andere, welche etwas Kalkerde enthält.

7,063 Der schönste grüne *kalamine Blei-Spath*; von heilige Dreifaltigkeit bei Zschopau.

7,190 *Arsenischer Blei-Spath*-Krystall;*) von Johann Georgenstadt.

Licht und Farben.

1. *Ueber einige Polarisations-Erscheinungen,*

vom

Professor *Marx* in Braunschweig.

(Mit einer Abbildung Taf. II. Fig. 3.)

Kürzlich hat *F. von Kobell* (in *Poggendorff's* Ann. 1830. H. 10 u. 11) bei Gelegenheit, dafs er meine Beobachtungen über den Arragonit bestätigt, einige Wahrnehmungen über die polarisirende Eigenschaft des Glimmers und verschiedener anderer Mineralien mitgetheilt, worüber ich mir einige Worte um so mehr erlaube, als der geehrte Verf. selbst (a. a. O. S. 343) „die Erklärung davon denen überlassen will, welche diesem Theile der Optik ihr besonderes Studium widmen."

*) Einige andere neue Bestimmungen von specifischen Gewichten der Blei-Späthe von brauner Farbe unternahm ich für Herrn *Kersten*, dessen ausführliche chemische Untersuchung dieser Körper wahrscheinlich schon in den Händen der Redaction ist. (Vgl. S. 1 ff. dieses Bandes.)

Zuerst bemerkte er, daſs gewisse Arragonit- und Glimmer-Krystalle schon für sich allein, beim Durchsehen in gewissen Richtungen, Systeme farbiger Ringe, wie sie sonst nur ein Polarisations-Apparat darbietet, zeigen. Diese Beobachtung nun ist zwar an sich merkwürdig, aber sie ist nicht neu. Schon *Brewster* führt an, daſs verschiedene krystallisirte Körper, wie z. B. Glimmer, vermöge eines eigenthümlichen Zustandes ihrer ursprünglichen Zersetzung die gefärbten Ringe schon bei gewöhnlichem Lichte zeigen.*) Auch mir ist diese Erscheinung zuweilen vorgekommen, doch nie in besonderer Vollkommenheit. Doch muſs man sich hüten, damit zu verwechseln die häufig vorkommenden *Newton*'schen Farbenringe, die in allen Krystallen, da wo etwas Luft zwischen die Lamellen eingedrungen, oft in ausgezeichneter Schönheit erscheinen.

Ausführlicher entwickelt Herr *v. Kobell* eine andere Beobachtung, nach welcher Blättchen von Glimmer und anderen Mineralien unter gewissen Winkeln gegen einen durchfallenden Strahl, der vorher von einer schwarzen Glastafel zurückgeworfen worden, geneigt, denselben so vollständig polarisiren, als wäre er z. B. durch eine Turmalinplatte gegangen. Auch baut er hierauf die Einrichtung eines kleinen Apparats. Es ist jedoch auch diese Wahrnehmung nichts weniger als

*) *Philos. Transactions* for 1819. p. 20. Einige blätterige Krystalle .... *as Mica, Epidote or such as have an imperfect transparency from a defective aggregation of their elementary crystals, frequently exhibit their absorbtive qualities and also their system of coloured rings by exposure to common light. The light is in these cases analyzed in passing obliquely through the laminae, in the same manner, as if it has been transmitted through a bundle of* glas plates.

neu, ja sie ist gewissermaſsen eine der ersten Grundlagen dieser ganzen Lehre. Man höre, wie sich darüber *Fresnel* äuſsert*): „Die durchsichtigen Körper polarisiren das Licht nicht blos durch Reflexion, sondern auch durch Refraction, und um so mehr, je stärker ihre Oberfläche gegen die Strahlen geneigt ist. Allein niemals wird auf diese Art das Licht vollkommen polarisirt, es sey denn, daſs man es successiv durch mehrere parallele Platten gehen lasse, und auch von diesen werden um so viel mehr erfordert, je weniger sie gegen die einfallenden Strahlen geneigt sind. Schon *Malus* hat gezeigt, daſs die durchgelassenen Strahlen in einer Richtung polarisirt sind, welche gegen die Polarisations-Ebene der reflectirten Strahlen senkrecht liegt; die ersteren nämlich sind parallel der Einfallsebene polarisirt und die letzteren senkrecht gegen diese Ebene. Durch sinnreiche, eine sehr genaue Beobachtung gestattende Versuche hat *Arago* gefunden, daſs die Lichtmenge, welche an der Oberfläche eines durchsichtigen Körpers durch Reflexion polarisirt wird, immer derjenigen gleich ist, welche zugleich durch Refraction polarisirt wird.“ Gegen diesen letzteren Satz hat neuerlich *Brewster* verschiedene Einwürfe gemacht, und sich zu zeigen bemüht, daſs er wenigstens nicht in dieser Allgemeinheit gültig, sondern bestimmten Modificationen unterworfen sey.**) So viel ist indessen

*) In der Abhandlung „*über das Licht*“, welche der französischen Uebersetzung von *Thomson's* Chemie beigefügt ist. Vgl. *Poggendorff's* Ann. 1828. Hft. 2. S. 226 u. 230, wo auch von *Glimmer* die Rede ist, als brauchbar zu Polarisations-Versuchen mit refrangirtem Licht.

**) Vgl. dessen beide Abhandlungen *über die Gesetze der Polarisation durch Reflexion und Refraction* in den Phi-

gewiſs, daſs man das durch Brechung polarisirte Licht zu manchen Zwecken recht gut wird benutzen können; aber bei mineralogischen Untersuchungen, wo meist eine groſse Nähe des Auges erfordert wird, möchte diese Art der Beobachtung meist sehr beschwerlich und ungenügend seyn und die Hülfe des Turmalins oder Dichroïts kaum entbehrlich machen.

Ueberhaupt dürfte es schwierig seyn, in diesem Gebiete, was die ersten und nächsten Wahrnehmungen betrifft, etwas Neues aufzufinden, so umfassend hat der Fleiſs und das Genie von *Malus*, *Biot*, *Arago*, *Brewster*, *Seebeck* und *Fresnel* hier vorgearbeitet. Mit dem Miſstrauen also, mit dem man hier jeden Schritt, der dem eigenen Auge einen neuen Weg zu öffnen scheint, zu betrachten hat, theile ich nachfolgende Beobachtungen mit, die ich schon vor längerer Zeit angestellt, und in den Schriften der genannten Männer noch nicht angezeigt gefunden habe. Doch stehe ich nicht dafür, daſs wenigstens Andeutungen davon hier und da darin vorkommen mögen, da die Sache sehr nahe liegt.

Die Beobachtung betrifft das eigenthümliche Licht, das, von der Oberfläche farbig angelaufener Metalle zurückgeworfen, unter gewissen Neigungen polarisirt

los. Transact. for 1830. p. 69 u. 133 und in *Poggendorff's* Ann. d. Ph. B. IX. St. 2. S. 282.— *Brewster* findet, daſs ein gegebener Lichtbündel unter jedem Einfallswinkel vollständig polarisirt werden könne, sobald er nur eine hinlängliche Zahl von Reflexionen erleidet; und daſs derselbe successiv bei jeder Einwirkung der reflectirenden Kräfte eine physische Veränderung erfahre, die in einer besondern Verrückung der neuen Polarisations-Ebene bestehe. Eben so erfahre das durch successive Brechungen modificirte Licht eine zunehmende *Drehung* der Polarisations-Ebene, deren Gang er durch scharfsinnige Versuche ausmittelt.

wird. Ich stelle den Versuch so an, dafs ich auf den ersten Spiegel des Instruments ein schwarzes Papier und darauf die Metallplatten lege, sodann die Neigung so lange abändere, bis die Erscheinung, durch das Doppeltspath - Prisma betrachtet, am Vollständigsten sich zeigt. Von den Metallen wandte ich Stahl, Kupfer, Messing, Blei und Argentan an, bei welchen das Anlaufen entweder durch Erwärmung oder durch Einwirkung chemischer Agentien hervorgebracht wurde. Gold, Silber und Platina nehmen in unvermischtem Zustande beim Erhitzen keine Farben an. Am Deutlichsten sieht man dieses am Silber, dessen reine Weifse am empfindlichsten in dieser Beziehung ist. Blättchen, die ich aus feinem Blicksilber bereitet hatte, blieben ganz farblos, zeigten aber sofort farbiges Anlaufen, so wie sie mit unedeln Metallen versetzt wurden. Dieses möchte vielleicht ein Mittel abgeben, um sich schnell von der chemischen Reinheit der edeln Metalle zu überzeugen; auch geht hieraus unbestreitbar der bisher als blose Vermuthung angenommene Satz hervor, dafs das Anlaufen der Metalle von einer dünnen Oxydhaut herrühre, da nur die im Feuer oxydirbaren solches zeigen und es in ihrer Verbindung den edeln Metallen mittheilen.

Wird nun eine farbige oder irisirende Platte nach oben angegebener Vorrichtung betrachtet, während der Hauptschnitt des Prisma's mit der Reflexions-Ebene zusammenfällt: so erscheint das gewöhnliche Bild mit den Farben, die schon im gemeinen Lichte vorhanden sind, das ungewöhnliche hingegen zeigt *glänzende Ergänzungs - Farben*. Am Auffallendsten bietet sie der blau angelaufene *Stahl* dar. Das gewöhnliche Bild ist

schimmernd blau, das ungewöhnliche ist es auch, bei einer Neigung, die gröſser ist als 36°; so wie diese abnimmt, geht das Blau in Blauroth und bei 25° in ein brennendes Roth über, das bei noch flacherer Stellung in das gelblich und weiſslich Rothe sich verliert. Vom roth angelaufenen *Stahl* ist das Nebenbild orangefarben; bei gelb angelaufenem war es vom gewöhnlichen kaum verschieden. Bei bläulichem Kupfer war es (bei 21½°) schön roth; bei röthlichem und blaulichrothem Blei hoch gelbgrün und gelb. Bei schwach rothblau angelaufenem Messing war das ungewöhnliche Bild (bei 24°) glänzend goldgelb; beim Argentan fast eben so, nur schwächer.

Ein anderes mich überraschendes Phänomen bot sich dar, wenn ich blanke, ursprünglich gefärbte Metalle, wie Gold, Kupfer, Messing und andere Legirungen, theils in Platten, oder noch besser in der Art, wie sie als ächtes und unächtes Blattgold u. s. w. vorkommen, als erste reflectirende Fläche anwandte. Hier erschien immer das ungewöhnliche Bild (etwa bei 23° bis 25°) in der reinen eigenthümlichen Farbe des Metalls, gelb oder roth und in verschiedenen Nüancirungen davon, das gewöhnliche dagegen immer *weiſs*, das bei den anderen Metallen mit Grau gemischt, beim Golde fast silberweiſs war. Woraus also hervorgeht, daſs in dem letztern Falle blos solches Licht reflectirt ward, welches kaum in die Oberfläche eingedrungen und davon modificirt war; in dem erstern Falle aber nur solches, welches seine besondere Farbe von der specifischen Wirkung des Metalls selbst erhalten hatte.

Wie das unter gehörigem Winkel vom Glase reflectirte Licht auch von Metallen nach mehrfachen Z

rückwerfungen endlich vollständig polarisirt werde, und dann zugleich eigenthümliche Farben zeige, ist aus *Biot's* gröfserem Werke hinlänglich bekannt. Neulich hat *Brewster* auch hierüber eine höchst interessante Untersuchung, die viele neue Ansichten und Thatsachen enthält, mitgetheilt, deren wesentlicher Inhalt hier, bei einem verwandten Gegenstand, eine schickliche Stelle finden wird.*)

1. Alle Metalle polarisiren einen Theil des von ihnen reflectirten Lichts, am meisten unter einem Winkel von ungefähr 74°. Dieses erkennt man, wenn man in den zurückgeworfenen Strahl eine auf ihre Axe senkrecht geschnittene ein- oder zweiaxige Krystallplatte hält, und nun vermittelst eines Kalkspath-Prisma's u. s. w. die farbigen Ringe, die alsdann, wenn auch nur schwach, erscheinen, beobachtet. Die metallischen Stoffe folgen sich hierin in dieser Ordnung: Bleiglanz, Blei, Speifskobalt, Glanzkobalt, Schwefelkies, Antimon, Stahl, Zink, Spiegelmetall, Platin, Wifsmuth, Mercur, Kupfer, Platt-Zinn (*Tin plate*), Messing, Korn-Zinn (*Grain tin*), Juwelier-Gold, fein Gold, reines Silber.

2. Nimmt man nur zwei solcher Platten und läfst den Strahl mehrfach von ihnen reflectiren: so findet

*) *On the Phenomena and Laws of Elliptic Polarization*, as exhibited in the Action of Metals upon Light. *Philos. Trans.* for 1830. S. 287 und daraus im *Edinb. Journ. of Sc.* No. VII. Jan. 1831. S. 136—165. — Das Studium dieser Abhandlung möchte für jeden, der nicht die beiden in der vorigen Anmerkung erwähnten desselben Verfassers gelesen hat, ziemlich mühsam und vielleicht unverständlich seyn, da in diesen die Begründung seiner Schlüsse und Versuche, so wie der meisten gebrauchten Formeln befindlich ist.

man bei nachheriger Untersuchung, daſs derselbe (je nach der Art des Metalls und der Zahl der Reflexionen) nun vollständig polarisirt wird, so daſs z. B. das Licht einer Wachskerze nach zehn Reflexionen von Stahl im ungewöhnlichen Bilde ganz verschwindet.

3. Wird polarisirtes Licht auf einer stark polirten Metallplatte aufgefangen, deren Reflexions-Ebene 45° linker Hand von der Ebene der ursprünglichen Polarisation liegt (oder deren Azimuth — 45° ist): so zeigt sich, daſs bei einer Neigung, z. B. der Stahlplatte, von 75° die Polarisations-Ebene des Strahls eine Drehung nach Rechts von + 17° angenommen hat, welche nach und nach bis 0 abnimmt, wenn man die Neigung von von 75° bis 0 abnehmen läſst. Der Wiederherstellungs-Winkel für die verschiedenen Metalle ist folgender:

Rein Silber	39°	48′	Spiegelmetall	21°	0
Gemein Silber	36	0	Zink	19	10
Fein Gold	35	0	Stahl	17	0
Juw. Gold	33	0	Antimon	16	15
Korn-Zinn	33	0	Schwefelkies	14	0
Messing	32	0	Glanzkobalt	13	0
Platt-Zinn	31	0	Speiſskobalt	12	30
Kupfer	29	0	Blei	11	0
Mercur	26	0	Bleiglanz	2	0
Platina	22	0	Eisenglanz	0	0
Wismuth	21	0			

4. Das Rückwärtsführen der Drehung, oder die Wiederherstellung (*Restoration*) kann man durch eine andere Stahlplatte bewerkstelligen, die auch 75° geneigt und in verschiedenen Azimuthen gestellt ist.

Hier zeigt sich sofort, daſs in einigen Azimuthen man ihre Neigung gegen den Strahl abändern muſs, um die volle Wiederherstellung zu erlangen, wie nachstehende Tabelle erweiſst:

I. zimuthe von der Ebene der rsten Reflexion		II. Neigung der zweiten Stahlplatte	III. Complemente der Winkel in II (der *Angles of Restoration*)	
			a.	b.
0° und	180°	75°	15°	14°,9
22½	202½	77	13	12 ,7
45	225	78	12	12
67½	247½	77¾	12¼	12 ,7
90	270	75	15	14 ,9
112½	292½	70	20	19
135	315	68	22	22
157½	337½	70	20	19
180	360	75	15	14 ,9

5. Betrachtet man die Zahlen in III. a. als verän-rliche Radien einer Curve, so ergiebt sich, daſs sie hebei eine Ellipse darstellen, deren groſse und kleine xe, die eine rechts 45°, die andere links 45° von der ene der ersten Reflexion liegt. Heiſst x der verän-rliche Radius, $a:b$ das Verhältniſs der beiden Halb-xen, ϑ das Azimuth: so ist

$$x = \frac{ab}{\sqrt{a^2 \cos^2 \vartheta + b^2 \sin^2 \vartheta}}$$

und wenn $\vartheta = 45°$, 135° u. s. w., $x = \frac{ab}{\sqrt{\frac{1}{2}a^2 + \frac{1}{2}b^2}}$

ach dieser Formel sind die Zahlen III. b. in obiger abelle berechnet. *)

6. Hiernach hält sich also *Brewster* für berechtigt, ese Art von Einwirkung der Metalle auf das Licht *lliptische Polarisation* zu nennen, zum Unterschiede n der *circularen*, bei welcher der unter + 45° pola-

*) Das Original enthält keine erläuternden Abbildungen. Ich habe, zur gröſseren Deutlichkeit, versucht in Taf I. Fig. 3 eine Vorstellung der Verhältnisse und der Erzeugung dieser Ellipse zu geben. *R R* deutet die Lage der ersten Reflexion an.

risirte Strahl, nach seiner Wiederherstellung, seine Polarisations-Ebene *beständig* — 45° gegen die Ebene des zweiten Systems von Reflectionen geneigt erhält, die beiderseitigen Azimuthe mögen beliebig gegen einander stehen.

7. Die Form und relative Lage der Ellipse ist für jedes Metall eine andere (beim Silber ist sie fast kreisrund) und eben so auch bei einem und demselben Metall verschieden, wenn der Neigungs-Winkel der ersten reflectirenden Platte wechselt. So finden sich für Stahl folgende Werthe:

Einfalls-Winkel auf der ersten Stahlplatte	Verhältnifs der beiden Halbaxen $a:b=$	Charakter der Linie	Lage der gröfsern Axe der Ellipse
0°	0° : 90°	geradeLinie	Azimuth 90° und 270°
68	9 : 26	Ellipse	— zwisch. 45° u. 56° zu R.
75	12*) : 22	Ellipse	— — — 45° —
80	9½ : 26	Ellipse	— — — 22½° —
90	0 : 90	geradeLinie	— — — 0 —

Nimmt man zu den beiden Platten zwei verschiedene Metalle, so ist das Azimuth der wiederhergestellten

*) In dem Original steht durch einen offenbaren Druckfehler 1 statt 12.

In Beziehung auf das obige Wort „*circulare Polarisation*" ist zu bemerken, dafs damit sowohl die Erscheinungen bezeichnet werden, die ich im ersten Hefte vom diesjährigen Jahrb. S. 4 beschrieben habe, als auch diejenigen, welche *Fresnel* entdeckte, als er + 45° polarisirtes Licht in einem schiefwinkeligen Glas-Parallelepipedon zwei totale Reflexionen erleiden liefs, wodurch seine Polarisations-Ebene eine Drehung zu — 45° erhielt, die wieder hergestellt wurde, wenn in einem andern Parallelepipedon die Reflexion so wiederholt ward, dafs ihre Ebene auf die der vorigen senkrecht stand. (Vgl. auch *Biot's* Lehrb. der Experim. Physik, übersetzt von *Fechner* Bd. IV. 3e Aufl. S. 209.)

ıe das arithmetische Mittel von dem der beiden
elnen Metalle. Ein ähnliches Verhältnifs findet
, wenn man statt einer der beiden Platten die to-
(doppelte) Reflexion vom Glas anwendet.

. Die Farben, welche bei manchen Metallen auf-
n, wenn polarisirtes Licht von ihnen mehrfach re-
rt wird, sind nicht die der dünnen Krystallblättchen,
ı werden sie (*Biot's* Voraussetzung gemäfs) durch
lerholte Reflexionen fortschreitend gesteigert, son-
bleiben in diesem Fall immerdar unverändert.
· sie besitzen Eigenthümlichkeiten, die mit den
er beschriebenen in Uebereinstimmung stehen und
Vorschein kommen, wenn man in den Strahl ein
en-zeigendes Gypsblättchen oder die Farbenringe
Kalkspaths bringt, wo dann diese Farben verän-
und die Ebenen der Polarisation verrückt werden.
B. die Polarisations-Ebene eines von Silber (bei
Neigung von 73°) mit dem Azimuth + 45° pola-
en Strahles wird durch ein dazwischen gehaltenes
es Krystallblättchen verändert in + 42°, erhält also
Drehung von 3°. Diese ist bei anderen Metallen,
ısgesetzt dafs sie die günstigste Neigung gegen den
ıl haben (*at the maximum polarising angle*), ver-
den.

Metalle.	Lage der Polarisations-Ebene.		Bewirkte Drehung.
Reines Silber	+ 42	,,	3
Kupfer	+ 36½	,,	8½
Mercur	+ 35	,,	10
Platina	+ 34	,,	11
Spiegelmetall	+ 32	,,	13
Stahl	+ 30½	,,	14½
Blei	+ 26	,,	19
Bleiglanz	+ 17½	,,	27½

Auch hier lassen sich sowohl durch Abänderung in der Neigung der Metallplatte, als auch durch Vervielfältigung der Reflexionen eine Menge neuer und interessanter Beziehungen auffinden.

---

2. *Beschreibung eines Farbenmessers,*
von
*A. van Beek.**)

Der Farbenmesser, welchen der Verfasser nach dem von *Biot* (*Précis de physique* II. 609) gemachten Vorschlage hat ausführen lassen, ist in Taf. II. Fig. 4 und 5 in verschiedenen Lagen abgebildet.

abcdef ist ein vierkantiger kupferner Kasten, an welchem oben und unten kupferne Röhren *g* und *h* befestigt sind. Dieser kupferne Kasten ist vermittelst eines Scharnieres mit der kupfernen Säule *ik* verbunden, welche in einem festen Fuſse befestigt ist; vermittelst der Schraube *l* kann das Instrument in jeder beliebigen Lage befestigt werden. In dem Kasten *abcdef*, welcher in Fig. 6 besonders abgebildet ist, befindet sich ein kupferner Ring *m*, welcher sich frei in ihm um die Zapfen *n* und *o* drehen läſst und mit einem Zeiger verbunden ist, welcher die Lage des Ringes auf der auswärts angebrachten Theilung angiebt.

In der unteren Röhre *h*, welche an der vordern Seite eine Oeffnung hat, befindet sich ein Glasspiegel, dessen hintere Fläche mit Tusche geschwärzt ist, und der eine solche Lage hat, daſs er mit der Axe der Röhre

---

*) Aus den *Nieuwe Verhandelingen der eerste Klasse van het Koninklyk-Nederlandsche Instituut van Wetenschappen, Letterkunde en schoone Kunsten te Amsterdam* Bd. II. S. 217 ff. ausgezogen von L. F. Kämtz.

einen Winkel von 54° 35′ bildet. In der obern Röhre befindet sich ein eben solcher Spiegel, welcher mit der Röhre denselben Winkel macht, aber so aufgestellt ist, daſs seine Reflexions-Ebene senkrecht auf den des ersten Spiegels steht, wie dieses die punctirte Linie in Fig. 4 u. 5 angiebt. Diese Röhre *g* ist oben geschlossen, jedoch an der Seite, dem Spiegel gegenüber, ist eine kleine runde Oeffnung angebracht, worin sich eine kleine Linse *n′* von kurzer Brennweite befindet. In dem Kasten *abcdef* befindet sich auſser dem bereits erwähnten Ringe noch ein kleiner Rahmen *pq*, welcher durch eine kleine in seiner Mitte befindliche Oeffnung Licht hindurchläſst.

Auf diese Art hat man ein vollständiges Polarisations-Instrument, in welchem der Lichtstrahl nicht von dem oberen Spiegel reflectirt wird. Hält man aber das Auge nach *n* und legt in den Ring oder den Rahmen *pq* ein Glimmerblättchen, dessen Axe mit der Polarisations-Ebene einen Winkel von 45° bildet: so wird der Lichtstrahl zum Theil entpolarisirt und es werden von dem zweiten Spiegel Farben reflectirt, deren Beschaffenheit von der Dicke des Glimmerblättchens und der Lage der beiden Axen der doppelten Brechung abhängt, und welche nun mit den Farben der Naturkörper verglichen werden können.

Man wähle nun unter verschiedenen Glimmerblättchen eins aus, welches allenthalben dieselbe Dicke hat, was man am Besten daran erkennt, daſs ein unter beliebigem Winkel hindurch gegangener polarisirter Lichtstrahl das Blättchen mit einer einzigen Farbe erscheinen läſst. Das Blättchen muſs dabei so dünn seyn, daſs bei senkrecht einfallendem Licht eine von den

weifsblauen Farben im Anfange von *Newton's* Scale der Farben dünner Blättchen erscheint. Hat man ein solches Stück gefunden, dann bezeichne man so genau als möglich die Lage der Axe der doppelten Strahlenbrechung in dem Blättchen und messe alsdann seine Dicke vermittelst des Sphärometers, so ist man im Stande vermittelst des bekannten Coëfficienten für Glimmer den numerischen Werth der Farbe in *Newton's* Tafel zu bestimmen, welche bei senkrecht auffallendem Licht entpolarisirt wird.

Weil die Oberfläche des Glimmers selten ganz frei von kleinen Unebenheiten ist, so mufs bei Anstellung dieser Messungen nothwendig eine kleine Unsicherheit übrig bleiben, und es schien mir daher zweckmäfsiger, die Farbe, welche von senkrecht einfallenden Strahlen entpolarisirt wird, durch genaue Beobachtungen zu bestimmen, was um so zweckmäfsiger scheint, da man hier auf eine sichere Weise Repetitionen anwenden kann, wovon ich sogleich ein Beispiel an dem zu meinem eigenen Gebrauche verfertigten Farbenmesser anführen will.

Man legt nun ein Stück von dem Glimmerblättchen so in den Ring, dafs seine Axe der doppelten Strahlenbrechung genau mit der Richtung der Axe des Ringes zusammenfällt;*) den übrigen Glimmer theile

*) Es ist nicht nöthig, dafs das Glimmerblättchen den ganzen Ring ausfülle, weil hierzu sehr viel Glimmer erfordert werden würde, und es sehr schwer hält, ein grofses Stück zu finden, welches allenthalben dieselbe Dicke hat. Man lege in den Ring nur eine schwarze Platte mit einer länglichen viereckigen Oeffnung, in welcher das Glimmerblättchen befestigt ist, (Fig. 6.) und sorge nur dafür, dafs die Breite dieser Oeffnung ungefähr den Durchmesser des Loches in dem Rahmen hat, und dafs diese

man in kleine viereckige Stücke von hinreichender Gröfse, klebe sie auf schwarze Kartenblätter, welche genau in den Rahmen $p\,q$ passen und in der Mitte ein rundes Loch o haben, welches die Gröfse von dem im Boden des Rahmens hat. Man sorge hierbei stets dafür, dafs die Axen der doppelten Strahlenbrechung unter einander parallel und zugleich parallel mit der Axe des Blättchens liegen, welches sich in dem Ringe befindet.

Ist der Apparat auf diese Weise zusammengestellt, so kann man für jede Neigung des im Ringe befindlichen Glimmers aus der bekannten Anzahl der im Rahmen befindlichen Blättchen durch folgende Formel den Werth der Farbe in *Newton's* Tafel bestimmen

$$E = \frac{(E)}{\sin^2.\,\vartheta_{,}} \cdot \frac{\cos.^2\,\vartheta'\,\sin.^2\,\vartheta_{,} + \sin.^2\,\vartheta'}{\cos.\,\vartheta'}$$

Hier ist E die beobachtete entpolarisirte Farbe; (E) der numerische Werth der Farbe, welche bei dem im Apparate befindlichen Glimmer von senkrecht einfallenden Strahlen entpolarisirt wird; $\vartheta_{,}$ ist der Refractionswinkel des Glimmers, bei welchem die entpolarisirte Farbe ihr *Minimum* erreicht, und für welchen *Biot* durch genaue Versuche $22^\circ\,35'\,36''$ findet; endlich ist ϑ' der Brechungswinkel des Glimmers für verschiedene Neigungen des Ringes.

Man findet den Beweis dieser Formel in *Biot's Traité de physique expérimentale et mathématique* T. IV. S. 559, und der Farbenmesser wird dadurch ein vollkommen vergleichbares Instrument.

Zum bessern Verständnifs halte ich es für zweck-

Oeffnung senkrecht auf der Axe steht, um die sich der Ring bewegt.

welche bei senkrecht einfallendem Lichte durch ein einziges Blättchen entpolarisirt wird.

Zum bequemeren Gebrauche berechnete ich folgende Tafel, welche für die Einfallswinkel ϑ von 1° bis 70° die Brechungswinkel ϑ' beim Uebergange aus Luft in Glimmer giebt, wobei ich das Brechungsverhältnifs wie beim Kronglase, nämlich $\frac{3}{2}$ annahm. Ich gebe neben dem Winkel ϑ' zugleich den Logarithmus seines *sinus*.

ϑ	ϑ'			*log. sin.* ϑ'
1°	0°	40′	0″	8,0657640
2	1	19	59	8,3667279
3	1	59	58	8,5427089
4	2	39	56	8,6674932
5	3	19	52	8,7642047
6	3	59	45	8,8431433
7	4	39	37	8,9098032
8	5	19	25	8,9674640
9	5	59	10	9,0182411
10	6	38	52	9,0635789
11	7	18	29	9,1045075
12	7	58	2	9,1417876
13	8	37	30	9,1759967
14	9	16	58	9,2075839
15	9	56	9	9,2369049
16	10	35	19	9,2642468
17	11	14	23	9,2898440
18	11	53	19	9,3138911
19	12	32	8	9,3365506
20	13	10	49	9,3579064
21	13	49	20	9,3782379
22	14	27	43	9,3974841
23	15	5	56	9,4157867
24	15	43	59	9,4332220
25	16	21	52	9,4498570
26	16	59	33	9,4657507
27	17	37	3	9,4809555
28	18	14	20	9,4955180
29	18	51	25	9,5094799
30	19	28	16	9,5228787
31	20	4	54	9,5357480
32	20	41	17	9,5481184
33	21	17	25	9,5600175
34	21	53	17	9,5714704
35	22	20	53	9,5825000

ϑ	ϑ'			*log. sin.* ϑ'
36°	23°	4′	12″	9,5931274
37	23	39	14	9,6033717
38	24	13	57	9,6132507
39	24	48	22	9,6227805
40	25	22	26	9,6319762
41	25	56	11	9,6408516
42	26	29	34	9,6494196
43	27	2	36	9,6576920
44	27	35	16	9,6656800
45	28	7	32	9,6733937
46	28	39	24	9,6808428
47	29	10	51	9,6880362
48	29	41	53	9,6949822
49	30	12	29	9,7016886
50	30	42	37	9,7081627
51	31	12	17	9,7144113
52	31	41	28	9,7204408
53	32	10	10	9,7262578
54	32	38	20	9,7318663
55	33	6	0	9,7372732
56	33	33	7	9,7424829
57	33	59	40	9,7475001
58	34	25	40	9,7523292
59	34	51	4	9,7569743
60	35	15	50	9,7614393
61	35	40	3	9,7657280
62	36	3	36	9,7698436
63	36	26	30	9,7737896
64	36	48	44	9,7775659
65	37	10	18	9,7811844
66	37	31	10	9,7846389
67	37	51	19	9,7879348
68	38	10	45	9,7910746
69	38	29	26	9,7940604
70	38	47	22	9,7968945

Wurde nun der Werth von E nach der Formel

$$E = \frac{(E)}{\sin.^2 \vartheta'} \cdot \frac{\cos.^2 \vartheta' \sin^2 \vartheta, + \sin.^2 \vartheta'}{\cos. \vartheta'}$$

für $E = 2{,}75$ und $\vartheta, = 22^\circ\, 25'\, 36''$ berechnet, so ergab sich folgende Tabelle:

ϑ	E	ϑ	E
1°	2,7523	36°	5,6396
2	2,7594	37	5,7931
3	2,7710	38	5,9496
4	2,7874	39	6,1091
5	2,8084	40	6,2713
6	2,8340	41	6,4363
7	2,8643	42	6,6037
8	2,8992	43	6,7736
9	2,9387	44	6,9458
10	2,9829	45	7,1200
11	3,0316	46	7,2961
12	3,0849	47	7,4739
13	3,1427	48	7,6534
14	3,2051	49	7,8343
15	3,2719	50	8,0162
16	3,3432	51	8,1992
17	3,4189	52	8,3829
18	3,4991	53	8,5673
19	3,5836	54	8,7518
20	3,6724	55	8,9365
21	3,7655	56	9,1210
22	3,8629	57	9,3049
23	3,9645	58	9,4883
24	4,0702	59	9,6706
25	4,1800	60	9,8514
26	4,2939	61	10,0311
27	4,4117	62	10,2087
28	4,5334	63	10,3841
29	4,6591	64	10,5570
30	4,7884	65	10,7272
31	4,9216	66	10,8942
32	5,0583	67	11,0577
33	5,1985	68	11,2175
34	5,3422	69	11,3731
35	5,4893	70	11,5243

Vermittelst dieser Tabelle kann man nun jede gegebene Farbe nach *Newton's* Tafel bestimmen, wenn man die Zahl, welche die Tabelle für einen gegebenen Werth von ϑ angiebt, so viel mal 2,75 addirt, als sich

Blättchen im Rahmen befinden. Einige Beispiele werden diefs genügend erläutern.

Man verlangt zu wissen, welches der numerische Werth der Farbe ist, die man im Farbenmesser sieht, wenn der Zeiger auf 30° steht und noch 3 Blättchen im Rahmen liegen.

Die obige Tabelle giebt für $\vartheta = 30°$	4,79
dazu 3 Blättchen zu 2,75 . .	8,25
zusammen =	13,04.

Es ist also 13,04 der numerische Werth der Farbe, welche sehr nahe mit dem Purpur der dritten Ordnung in *Newton's* Tafel übereinstimmt.

Man verlangt den numerischen Werth der Farbe, welche der Farbenmesser angiebt, wenn der Zeiger auf 65° steht und zwei Blättchen in dem Rahmen liegen.

Die obige Tabelle giebt für $\vartheta = 65°$	10,73
dazu 2 Blättchen zu 2,75 . .	5,50
zusammen =	16,23.

Der numerische Werth der Farbe ist also 16,23 und entspricht dem Grün der dritten Ordnung in *Newton's* Ringen.

Correspondenz-Nachrichten und andere vermischte Notizen.

1. *Vermischte chemische und mineralogische Bemerkungen*, *)

vom

Dr. *Joh. Nep. Fuchs*,

Professor der Mineralogie und Akademiker in München.

Schon vor längerer Zeit habe ich den *rosenrothen Quarz* von Rabenstein bei Zwisel untersucht und

*) Aus einem Schreiben des Herrn Verf. an den Herausgeber vom 6. Mai 1831.

Aufserdem fand ich darin eine Spur von Kieselerde und Kobaltoxyd, aber kein Eisenoxyd; und das Kali zeigte sich Natrum-haltig.

Ich wage es nicht, aus diesem Resultate, was noch einiger Berichtigung bedürfen möchte, ein Schema für die chemische Constitution dieses Minerals zu abstrahiren; dazu werden noch mehrere Untersuchungen mit anderen Varietäten, auch Baryt-haltigen erfordert.

Der Kali haltige Psilomelan scheint kein sehr seltenes Mineral zu seyn; vermuthlich wird man ihn in den meisten Mineralien-Sammlungen finden. Ich besitze aufser dem Bayreuthischen noch 2 Exemplare, wovon das eine von Siegen im Nassau'schen, das andere von einem mir unbekannten Fundort ist.

Von der Gegenwart des Kali's kann man sich leicht überzeugen, wenn man das pulverisirte Erz über einer Weingeistlampe mit doppeltem Luftzug ausglühet und dann mit Wasser auslaugt u. s. w.

Nach Auffindung dieser unerwarteten Verbindung des Kali's könnte es uns nicht mehr sehr überraschen, wenn wir auch Ammoniak in Manganerzen fänden. Damit wäre dann auch die bisher noch immer problematische Erscheinung des Stickgases bei Bereitung des Sauerstoffgases aus Braunstein erklärt.*) Vielleicht ist in dem von mir untersuchten Psilomelan das Kali, welches fehlt, um den Baryt zu ersetzen, durch Ammoniak ergänzt. Es wäre aber dann auch das Wasser, welches ich erhalten, zum Theil aus dieser Quelle gekommen. Ich werde diesen Gegenstand noch weiter verfolgen und Ihnen die Resultate mittheilen.

---

*) Vgl. Jahrb. XXIV. S. 186.

lichen Untersuchung unterworfen, wobei sich mir ein Titangehalt deutlich zu erkennen gegeben hat.

Gegenwärtig beschäftigt mich ein Manganerz aus dem Bayreuthischen, welches zu der Species gehört, die *Haidinger Psilomelan* genannt hat. Es ist von dem, was *Turner* analysirt hat, darin abweichend, daſs es keinen Baryt, oder nur eine Spur davon, dagegen aber Kali enthält. Wenn schon der Barytgehalt in Manganerzen, den der unsterbliche *Scheele* zuerst darin aufgefunden hat, sehr merkwürdig: ist so muſs nicht minder das Vorkommen des Kali's in einer solchen Verbindung auffallend seyn. Es beträgt 4,5 pC. und ist folglich kein Aequivalent für den fehlenden Baryt, der, wie Sie wissen, in der von *Turner* untersuchten Varietät 16,36 pC. ausmacht. Daſs das Kali darin nicht anders als chemisch gebunden vorhanden seyn könne, versteht sich wohl von selbst; es gehet dieses aber auch daraus hervor, daſs das mit dem feinsten Pulver dieses Erzes gekochte Wasser nicht im mindesten alkalisch reagirt. Die alkalische Reaction tritt aber sehr deutlich hervor, wenn es stark ausgeglühet wird, und das Kali läſst sich dann mit Wasser vollkommen extrahiren.

In der Weiſsglühhitze verliert dieses Erz 14,2 pC., wovon 4,2 pC. auf Rechnung des darin enthaltenen Wassers kommen, und, wie ich gemäſs einem anderen Versuche glaube, $\frac{1}{2}$ pC. auf Rechnung von verflüchtigtem Kali.

Demnach wäre der Procentgehalt:

Rothes Manganoxyd	81,8
Sauerstoff „	9,5
Kali „ „	4,5
Wasser „	4,2
	100,0.

tersburger, welche 10 russische Pfund und 54 Zolotnik = 69536 Gr. Nürnb. Med. Gew., und der Berliner, welcher 3 Pfund 6½ Lth. preufs. wiegt, und die beide ebenfalls von Nischne Tagilsk gekommen sind. In America sind meines Wissens noch keine Stücke von solcher Gröfse vorgekommen.

Das hiesige Exemplar ist eine unförmliche knollige und abgeriebene Masse — mit mehreren gröfseren und kleineren Vertiefungen und unregelmäfsigen Eindrücken versehen. Das spec. Gewicht desselben fand ich bei 14° R. = 16,87; es dürfte aber gewifs = 17 gesetzt werden, weil es wegen einiger tief ins Innere sich hineinziehender Löcher und der in den Vertiefungen befindlichen fremdartigen Substanzen etwas zu gering ausfallen mufste. Diese Substanzen sind Brauneisenstein und Chromeisenstein, welcher letztere im erstern in äufserst kleinen Körnern inne liegt.

Es wirkt sehr merklich auf die Magnetnadel und zeigt auch deutlich Polarität.

---

2. *Ueber das optische Verhalten rechts und links gewundener Mineralien,*

vom

Professor *Marx* zu Braunschweig.*)

Ihre Bemerkung: „Wir haben mehrere Mineralien, bei welchen wir links und rechts gewundene Specien unterscheiden können: sollten sich da nicht ähnliche Bildungen, wie der Amethyst sich zum Quarze ver-

*) Aus einem Briefe des Hrn. Verf. an den Unterzeichneten vom 26. März. — Es ist vielleicht nicht unzweckmäfsig, zu erwähnen, dafs dieser Brief den vorstehenden interessanten Aufsatz über einige Polarisationserscheinungen begleitete, dessen Abdruck sich leider etwas verspätigte. *D. H.*

lt, vorfinden? *)" gab mir Veranlassung in dieser Be-
hung den *Apatit* zu untersuchen, dessen gewundene
ichen *Haidinger* in seiner meisterlichen Abhandlung
n *Naumann* in der Isis übersetzt,) krystallographisch
schön entziffert hat. Ich liefs einen grofsen und kla-
ı Krystall von Ehrenfriedersdorf senkrecht auf die
:e schneiden; aber dieser zeigte im polarisirten Lichte
s die Farbenringe mit dem schwarzen Kreutze, ohne
e Spur von Drehungsfarben. Vielleicht dafs die viel-
higen Gotthardér Krystalle, die ich aber noch nicht
erforderlicher Gröfse und Durchsichtigkeit erlangen
ınte, ein anderes Resultat geben. Auch bei dem Feld-
th denke ich gelegentlich darauf anzufragen.

Anhang.

Gelehrte Gesellschaften.

Extrait du Progamme de la Société Hollandaise des Sciences a Harlem, pour l'année 1831.

La Société a tenu sa 78me Séance annuelle le 21 Mai.
a adjugé la gratification de 150 florins au Supplement que
uchner a donné à son Mémoire sur *le Tannin*, couronné en 1830.
a couronné par la medaille d'or et la gratification de 150 flo-
un Mémoire en Allemand sur l'origine des blocs de Roches
itiques et autres primitives dispersées dans les plaines des
-bas, par M. *Johann Friedrich Ludwig Hausmann*, Profes-
à Göttingen.

La Société a jugé à propos de répeter les six questions
ıntes pour y répondre

Avant le premier Janvier 1833.

I. „Qu'est-ce que l'on sait actuellement à l'égard de l'ori-
de ces matières vertes et autres, qui se produisent dans les
stagnantes, ou à la surface de celles-ci et d'autres corps?
-on, d'après des observations bien décisives, considérer ces
éres comme des productions végétales ou comme des végé-
d'une structure plus simple? Doit-on les rapporter à la
ıe espèce, ou peut-on en indiquer la différence par des ca-

*) *Vgl. N. Jahrb. I. 1 ff.*

ractères spécifiques? Quelles sont les observations, qui restent encore à faire, surtout par le moyen d'instrumens miscroscopiques, pour perfectionner la connaissance de ces objets?"

On désire que ce sujet soit éclairci par des observations reitérées, et que les objets observés soient décrits et figurés exactement.

Voyez F. P. Schranck, über die Priestley'sche grüne Materie. Denkschriften der Akademie zu München 1811, 1813. — Hornschuch, über die Entstehung und Metamorphosen der niederen vegetabilischen Organismen. Nova Acta physico-medica Acad. Natur. Curios, Tom. X. p. 513. P. J. F. Turpin, Organographie. Mémoires du muséum d'Histoire Naturelle, T. XIV. p. 15. Treviranus sur le mouvement de la matière verte. Annales des sciences naturelles. Janvier 1827.

II. La découverte importante des substances métalloides, contenues dans les alcalis, ayant successivement donné lieu à reconnaître de semblables principes dans les différentes espèces de terres; et ces principes paraissant même faire partie de quelques substances composées, généralement utiles, tels que le *Silicium* et *l'Aluminium* de l'acier indien, nommé *Woots:* la Société demande: „quelle est la meilleure manière de séparer le principe metallique des terres les plus répandues, et quel usage peut-on en faire?"

III. „Quelles sont actuellement les différentes manières de rafiner le sucre? Jusqu'à quel point peut-on expliquer par la chimie ce qui à lieu dans ces différens procédés? Peut-on déduire de la connaissance chimique actuellement acquise ou étendue, quelle manière de rafiner le sucre est la meilleure et la plus profitable? On désire aussi la déscription et l'examen des différentes pratiques qu'on a employées, pour accélerer l'ébullition du syrop de sucre à peu de frais, sans qu'il s'attache à la chaudiére?"

IV. „Quelle est la composition des pyrophores? Quelle est la véritable cause de la combustion subite et spontanée, qui a lieu, lorsque ces matières sont exposées à l'air? La solution de cette question étant donnée, peut-elle conduire à expliquer, pourquoi quelques autres substances prennent feu d'elles mêmes et sans quelles soient allumées? Peut-on en déduire des règles pour prévenir ces combustions spontanées?"

V. L'Ivraie (*Lolium temulentum*) étant la seule plante qui, de toutes les graminées, par sa qualité nuisible, paraît faire exception à l'uniformité et à l'analogie générale des propriétés, par lesquelles la classe des graminées est caractérisée, on demande: „En quoi consiste la qualité malfaisante de l'ivraie? Est-elle constante et inséparable de la nature de ce végétal, ou bien n'est-elle qu'accidentelle ou produite par quelque circonstance particulière? Peut-on, dans ce denier cas, prévenir la cause de cette propriété nuisible?"

VI. Comme les expériences *d'Arago* ont fait voir, que quelques corps, quand ils sont en mouvement rapide, exercent une influence très remarquable sur l'aimant, la Société désire: „une description exacte de tous les phénomènes qui accompagment cette action et une explication de ces phénomènes, fondée sur des expériences?"

La Société a proposé, cette année, les douze questions suivantes, pour y répondre

Avant le premier Janvier 1833.

I. „Quelle est la meilleure construction des Phares, destinés à être vus de très loin dans des nuits obscures par les navigateurs? — La Société demande, que l'on réunisse et que l'on compare tout ce qui a été fait et proposé concernant cet objet en d'autres pays, surtout en *Angleterre*, en *France* et en *Italie*; et que l'on discute a fond les questions suivantes: 1o. quel moyen d'éclairage mérite la préférence, celui par des lampes, dites d'Argand, — celui par le gas, préparé de houille, d'huile, ou de quelque autre substance, — ou celui par la chaux, tenue incandescente au moyen de la combinaison d'oxygêne et d'hydrogène? — 2o. Quels sont les meilleurs moyens de réunir la lumière dans un ou plusieurs faisceaux? Des lentilles de verre à échelons, ou autres méritent elles la préférence, ou faut il choisir des miroirs, et quelle doit-être la construction tant des lentilles, que des miroirs? et 3o. la lumière doit elle être continue et non colorée, dirigée toujours vers le même point de l'horizon; ou bien doit elle alterner avec un obscurité complette, ou avec une lumière colorée, et par quel mécanisme peut-on imprimer aux instrumens d'éclairage les mouvemens nécessaires pour produire cette alternation?"

II. „D'où a t'-on reçu la première connaissance des propriétés médicinales de plusieurs médicamens simples, soit animaux, végétaux ou fossiles?" On désire connoître l'histoire, surtout de ces medicamens qui sont reconnus d'être vraiment specifiques, et qui ne sont pas d'une origine trop ancienne, pour en faire quelque indagation.

Les sources d'ou l'on saura tirer l'histoire de la decouverte de quelques remêdes, et de la confirmation de leur propriétés médicales, doivent être exactement citées.

III. La *transfusion de sang* mise en pratique, avant deux siècles, surtout en *France*, mais généralement avec de suites très fâcheuses, et depuis entièrement oubliée, a attiré, de nouveau, depuis quelque tems, l'attention, surtout de medecins Anglais, et à été couronnée, dans plusieurs cas, de tels succès, que tout ce qui concerne cette opération, paraît mériter une sérieuse considération, C'est pourquoi l'on demande: „1o. Quelle expérience a t'on faite, *dans ces* dernières années, de la transfusion

de sang, surtout sur le corps humain, et quels sont les résultats qu'elle à produits dans différentes affections morbides? 2°. Est-il suffisamment prouvé par ces résultats, que la transfusion de sang *peut* être utilement mise en pratique, et qu'elle *mérite* de l'être, par préférence, dans certains cas? — si *oui*, nommer ces cas, — et prouver que par conséquent elle est digne d'être reçue parmi les secours de l'art de guérir? 3°. A quoi faut il faire attention, tant en général, que par rapport à l'état individuel du malade, pour pouvoir attendre de cette operation la meilleure réussite; aussi bien dans des cas, dans les quels elle a déja été pratiquée avec succès, que dans d'autres, dans lesquels l'on croirait pouvoir en faire l'essai avantageusement? 4°. A quoi faut il faire attention, en général, dans la pratique de la transfusion de sang Quelle est la meilleure méthode de la pratiquer? Quels sont cette fin les meilleurs instrumens?"

IV. „Quelles sont les propriétés médicales du principe végétal, dit *Salicine?* Qu'est ce qu'elles ont de commun avec celles de la *Quinine* ou de la *Cinchonine?* Dans quels cas la *Salicine* peut elle par elle même, ou bien sa combinaison avec d'autres substances, remplacer la *Quinine* ou la *Cinchonine?* Et qu'est ce que l'expérience a appris concernant la meilleure manière de l'administrer seule ou en combinaison?" La Société désire, que la réponse à ces questions soit confirmée par des observations faites au lit des malades même.

V. „Quelle est la meilleure méthode de préparer la *Salicine*, découverte, il-y a quelques années, dans l'écorce de quelques Saules et Peupliers? Comment ce principe peut il en être retiré et purifié de la manière la plus facile et la moins dispendieuse? Quelles sont les espèces de Saule et de Peuplier, qui en fournissent la plus grande quantité? Quels sont les caractères et les moyens de connaître sa pureté? Et quelle est la nature des corps composés, que la Salicine peut former avec d'autres substances?"

VI. Comme la culture du *Rubia Tinctorum* et la préparation de la Garance est d'une grande importance pour l'industrie de quelques Provinces, et qu'en Belgique et ailleurs l'on a taché depuis peu de donner par une préparation plus soignée un plus haut degré de perfection à cette matière colorante; en même tems, qu'en *France* l'on a essayé de séparer le principe colorant rouge de la Garance, afin de l'employer comme matière colorante purifiée; l'on demande: „1°. Comment peut-on, soit par une culture plus soignée du *Rubia Tinctorum*, soit par une préparation perfectionnée de la Garance, tirée des différentes parties de cette plante, améliorer cette matière colorante? Et 2°. est-il possible de séparer le principe colorant, dit *Alizarin*, des autres principes composans de la plante par une opération

peu conteuse? Et en cas de réponse affirmative, comment ce principe peut il être employé comme matière colorante?"

VII. „Est ce que les expériences et les observations, sur lesquelles M. *Dutrochet* a fondé une explication de l'ascension et du mouvement des sucs dans les plantes, sont entièrement confirmées, lorsqu'elles sont repetées et multipliées? Pourroit-on dans ce cas, considerer, comme bien fondée, l'explication que M. *Dutrochet* en a deduite? Peut-on appliquer cette explication non seulement à l'ascension et aux autres mouvemens des sucs non préparés des plantes, mais aussi aux sucs préparés, qui sont nommés *sucs propres* par *Malpighius*, et auxquels les derniers physiologistes ont donné le nom de sucs vitaux. Jusqu'à quel point pourra-t-on confirmer cette theorie de M. *Dutrochet* par des expériences faites sur quelques plantes mêmes?"

VIII. L'importance de l'analyse chimique des végétaux ayant été suffisamment prouvée, dans les dernières années, surtout par la découverte de plusieurs principes utiles, que les végétaux renferment: et le résultat déjà obtenu de ces recherches faisant espérer, que lorsqu'elles seront poursuivies, on sera conduit à d'autres découvertes non moins importantes, la Société demande: „une instruction succincte et claire de l'analyse chimique des végétaux, ainsi que l'indication des réactifs les plus propres à connaître la composition particulière et les principes les plus essentiels des plantes, sans qu'on ait besoin d'en faire l'analyse complète?"

La Société désire en même tems, qu'on tâche de déterminer, jusqu'à quel point un tel examen chimique peut servir à mieux définir les familles naturelles des plantes, par rapport à la structure, comparée avec la composition matérielle.

IX. „Quel est l'état actuel de la connaissance des cavernes dans les montagnes calcaires, dont on a examiné un grand nombre, depuis le commencement du siècle actuel, surtout pour observer, quels ossemens d'animaux antérieurement existans s'y trouvent, en plus ou moins grande quantité, et quelle y est leur position? Peut-on trouver, dans ces cavernes, ou dans la situation des ossemens, des signes, dont on pourra déduire, a quoi il faut l'attribuer, que les ossemens de quelques mammiféres se trouvent entassés en si grande quantité dans quelques cavernes?"

On désire en reponse à cette question une énumération de toutes les cavernes de montagnes calcaires, examinées jusqu'ici, soit qu'on y ait trouvé des ossemens fossiles ou non; comme aussi une déscription des ossemens differens qui s'y trouvent, et en quoi la position de ceux ci diffère dans les cavernes différentes, et tout ce qu'on aura observé de plus à leur égard. — On désire aussi une déscription des couches de terrains différentes qui se trouvent dans ces cavernes.

X. „Qu'est ce qu'on sait actuellement à l'égard des restes humains que l'on trouve dans l'état fossile? Est-ce que les ossemens d'hommes, que l'on trouve en quelques endroits, soit dans des couches pierreuses, soit dans un terrain meuble, mêlés avec ceux d'autres animaux dont les espéces n'existent plus, doivent être rapportés avec ceux-ci à la même éqoque Géologique ou bien à un tems postérieur?"

La réponse à cette question doit contenir le rapport, la description et une comparaison exacte de tous lés objets, relatifs au sujet de la question, et observés dans plusieurs pays; et lorsqu'il sera suffissamment prouvé, que ces restes humains datent d'une èpoque postérieure, on devra déterminer, si dans ce cas, on peut supposer avec raison, que ces ossemens n'existent pas non plus ailleurs parmi les os fossiles d'autres animaux d'espèces éteintes, ou bien si le jugement là dessus doit rester suspendu jusqu'à ceque des recherches ultérieures à faire dans plusieurs contrées de la terre aient fournis plus de matériaux et plus d'éclaircissemens sur cette matière?

XI. „Quelle est dans les *Pays-Bas* la position Géologique relative des couches de débris végétaux de différentes espèces, tant de celles, qui forment dans plusieurs Provinces les différentes tourbières, que de celles, que l'on observe sur le rivages, et que l'on nomme *de bancs de darry?* Quels sont les restes organiques, dont leurs masses sont composées, et quels sont ceux, qu'elles renferment? La position elle même, ou la nature des tourbes, comparée à la position, ou bien les restes organiques qu'elles contiennent, peuvent ils conduire à nous faire connaître l'époque Géologique, à la quelle la déposition de ces matières végétales appartient?"

XII. „Jusqu'à quel point est-on actuellement avancé dans la connaissance de la circulation de la sève dans les cellules du tissu celluleux, découverte depuis peu d'années dans quelques plantes? Quelles sont les plantes dans les quelles on peut voir distinctement cette circulation par le moyen d'un des meilleurs microscopes, et qu'est-ce qu'on a observé, jusqu'ici à cet égard? Jusqu'à quel point peut-on considerer cétte circulation dans les cellules comme bien prouvée dans quelques plantes? Y-a-t-il quelque chose à observer a l'égard de cette circulation dans les cellules qui conduise à supposer à quelle cause elle pourra être attribuée?"

On désire qu'on ajoute à la réponse une histoire de la découverte et de sa confirmation.

La Société répète les vingt un questions proposées dans les années précédentes, pour y répondre

Avant le premier Janvier 1832.

I. L'examen chimique des substances animales et végétales ne devant plus se borner à extraire les principes immédiats de ces substances, comme c'étoit le cas il y a peu d'années, puisqu'on a déjà pu examiner, suivant la methode d'analyse chimique inventée par *Thenard*, *Gay-Lussac* et *Berzelius*, dans quelle proportion les principes simples se trouvent réunis dans ces substances, on désire „un mémoire dans le quel sera exposé 1o.) Quelle méthode d'analyser les susdites substances dans ses premiers principes est actuellement prouvée la meilleure par des expériences réiterées de plusieurs chimistes? 2o.) De quelles substances organisées connait-on déjà avec certitude, par des expériences bien constatées, la proportion de leurs premiers principes? 3o.) Quel avantage cette nouvelle méthode d'analyser les substances susdites pourroit-elle procurer pour le progrès de la science, ou qu'est-ce qu'on en pourra attendre à l'avenir?"

II. Mr. *Thénard* ayant trouvé le moyen de combiner l'eau avec de grandes quantités d'oxygène, et le liquide, qu'on a obtenu, possédant des propriétés très-particulières, qui sont encore en grande partie inexplicables, on désire „un mémoire, dans le quel, après un examen réitéré et soigneux, les proprietés de ce liquide soient justement décrites, et qu'on en donne une explication prouvée par des expériences, et dans le quel on examine ensuite, à quelles applications utiles ce liquide pourroit probablement être employé, soit dans la médecine ou à quels autres buts?"

III. Comme plusieurs espèces de Mollusques, surtout ceux, qui se trouvent dans la mer, sont fréquemment employés chez différentes nations, et comme, suivant les rélations qu'on en trouve, on en prépare des nourritures saines et même délicieuses, tandisque des mollusques, qui habitent la mer voisine de nos côtes, on n'a fait usage que des huitres, des moules et des limaçons de mer, on demande: „Quels autres mollusques, qui ne se trouvent pas très eloignés de nos côtes, peut-on estimer avec raison être bons à la nourriture, et de quelle manière peut-on essayer, s'ils pourroient servir à une nourriture aussi saine qu'agréable?"

IV. Une propulsion violente de la sève dans les peupliers, combinée avec l'expulsion d'une quantité considérable d'air, ayant été observée par *Coulomb* en Avril 1796, lorsqu'il avoit percé jusqu'au centre des troncs de peupliers de 4 á 5 décimètres de diamètre, ne paroît guère avoir excité d'autres physiciens à répéter cette expérience; et comme ce phénomène est cependant très-digne d'être attentivement examiné, et qu'une indagation

soigneuse pourroit peut-être donner lieu à des découvertes intéressantes, la Société promet la médaille d'or à celui, qui profitera d'une occasion favorable pour répéter au mieux cette expérience au printems, sur les troncs de plusieurs espèces d'arbres, et pour observer soigneusement tout ce qui se présente dans ce phénomène.

On pourra attendre pour une réponse bien satisfaisante, hors la médaille d'or, une gratification proportionnée à l'intérêt de ce qu'une indagation soigneuse aura appris.

V. Comme le phénomène observé premièrement par Mr. *Döbereiner*, savoir, que la Platine, étant réduite par une préparation chimique en forme d'éponge, acquiert l'état d'incandescence, lorsqu'elle est exposée au gaz-hydrogène en concurrence avec l'air atmosphérique, ne paraît pas explicable suivant les théories adoptées, et comme la connaissance de la cause de ce phénomène singulier pourrait conduire à d'autres découvertes intéressantes, la Société offre la médaille d'or à celui, qui en pourra donner une explication evidente et constatée par des expériences.

„VI. Quelles sont les causes, qui ont donné lieu à la formation des terrains d'argile et de sable, qu'on trouve dans les Provinces septentrionales du Royaume? Comment distingue-t-on les terrains formés par la mer, de ceux qui doivent leur origine à l'action des rivières? Quel est, particulierement, l'origine des bassins couverts d'argile et des collines de sable, qu'on trouve sur le terrain situé entre l'Yssel, le Rhin et le Zuyderzée?"

La Société désire, que dans les réponses on évite les hypothèses, et qu'on s'appuye sur l'expérience et l'observation.

VII. Considérant que les expériences chimiques, faites en Hollande, surtout celle de *P. Driessen*, ont fait voir, que les propriétés de l'air atmosphérique près de la mer sont plus ou moins altérées ou modifiées par l'acide muriatique, qu'il contient, et que particulièrement la solubilité du plomb dans l'eau en est augmentée; que cependant ces observations n'ont pas été confirmées partout ailleurs, et qu'il s'agit encore de savoir, si cet acide se trouve tout libre dans l'air, ou bien en combinaison chimique avec d'autres substances, la Société désire: „que ce sujet soit traité de nouveau, et que par des expériences exactes on tâche de démontrer, si, dans ces contrées, l'air atmosphérique contient de l'acide muriatique? quelles sont les circonstances, qui en augmentent la quantité? dans quel état il s'y trouve? et jusqu'a quel point les qualités de l'air en sont altérées?"

VIII. Comme plusieurs substances, qui autrefois n'étoient connues que dans l'état de gaz, peuvent, moyennant la pression et par un froid très-grand, être reduites à la form solide ou li-

quide, ce que surtout les expériences de *Faraday* ont prouvé; et comme il en suit, que la division des corps, d'après la forme, en liquides et en gaz, est devenue incertaine et moins admissible, la Société demande: „1o. jusqu'à quel point peut-on encore admettre la classification des corps d'après la forme? 2o. Quels sont les corps vraiment gazeux et vaporeux? Quel emploi pourroit-on faire, dans les arts, de ces substances, qui, lorsqu'elles sont fortement comprimées ou refroidies, par l'élasticité et par la dilatation peuvent exercer un grand dégré de force?"

IX. „l'Acide hydrocyanique des vegétaux n'étant trouvé jusqu'ici que dans les arbres drupacés, peut-il être considéré comme principe des plantes? Connait-on d'autres plantes, dans lesquelles il existe? Peut-on, ainsique dans les drupaces, indiquer un rapport de structure dans les autres plantes, qui renferment ce principe? Doit-on attribuer exclusivement à ce principe les qualités nuisibles ou venimeuses, dont ces plantes sont douées? Cet acide végétal est-il parfaitement semblable à l'acide hydrocyanique préparé artificiellement? Quels sont les caractères des végétaux ou des substances végétales, qui renferment l'acide hydrocyanique, surtout par rapport à leur action sur l'homme et à leur vertu medicale?"

X. „En quoi consiste la difference entre l'acier de l'Inde *Wootz* et les autres sortes d'acier? Jusqu'à quel point a t'on réussi à faire l'acier de l'Inde? Quelles expériences a-t'on fait avec succès pour perfectionner l'acier? Et, comme on s'est servi du chromium à cet effet, et ce métal étant à présent moins précieux, en quoi l'acier, fait moyennant le chromium, se recommande-t'il? Et quel usage particulier peut-on faire avec le plus de profit des différentes sortes d'acier?"

XI. „Les connaissances géologiques, que l'on a de ce pays, donnent elles lieu à supposer, que l'on pourra ouvrir avec succès, en perçant des puits Artésiens dans nos Provinces septentrionales? — Jusqu'à quel point peut-on considérer comme bien fondée la théorie de ces puits, telle qu'elle a été proposée par Mr. *Garnier* et *Héricart de Thury*? Que peut-on attendre dans notre pays de la bonne réussite des ces sources, soit employées comme force motrice, soit utilisées à fournir de l'eau fraiche aux grandes villes, ou bien à fertiliser les terrains incultes et les bruyères arides?"

La Société désire, que l'on s'attache principalement à déterminer le degré de probabilité du succès des puits Artésiens dans les Pays-Bas, et ne demande pas une copie de ce qui se trouve sur ce sujet dans les ouvrages de Mr. Garnier et de Héricart de Thury.

XII. „Qu'est ce que l'expérience a prouvé jusqu'ici con-

cernant l'influence des différens climats et des différentes manières de vivre, pour faire naître, et pour aggraver, diminuer ou prévenir la goute (*podagra*). Jusqu'à quel point a-t-on réussi à mieux connoître la vraie nature de cette maladie? Et quelle utilité peut-on en tirer pour la pratique de la médecine, afin de prévenir les attaques de la goute, de les diminuer, ou, quand elles ont lieu, à les rendre plus tolérables et à les traiter le mieux?"

On désire que dans la réponse à cette question se trouve seulement rassemblé ce qui est bien demontré, et que les écrits, dont on a tiré les observations, soient exactement cités.

XIII. „Jusqu'à quel point est-on avancé, par les dernières recherches de Physiologues, dans la connaissance de la nature du sang humain? Y-a-t'il quelque raison de lui attribuer une vie particulière? Qu'est ce qu'on peut encore regarder comme douteux à cet égard? Et quelles conséquences utiles peut-on déduire du résulat positif de ces recherches?"

Voyez C. H. Schultz, über den Lebensprocefs im Blute. 8. Berlin 1824. — A. F. C. J. Maijer, Supplement zur Biologie des Blutes und der Pflanzensäfte.

XIV. „Les recherches multipliées sur la nature du seigle ergote (*Secale cornutum*) laissant encore des incertitudes, surtout à l'égard des rapports divers quant aux effets de cette production sur le corps humains ou comme médecine; ainsi qu'aux phénomènes observés dans les climats chauds, après l'usage du *maïs* dans le même état d'altération; la Société demande: „un exposé succinct des observations faites ou à faire sur ce sujet pour mettre en évidence ce qui en est bien demontré?"

Mémoires de la Société Linnéenne de Paris. Vol. V. Jan. 1827. p. 565. - Lorinser, Versuche und Beobachtungen über die Wirkung des Mutterkorns. Berlin 1829. — Roulin bij Froriep. XXV. 153—157. — Cuvier, Histoire des progrès des Sciences Naturelles. III. p. 80. — Bydragen tot de Natuurk. Wetensch. VI. bladz. 59.

XV. „Comme ils est du plus grand intérêt pour le public, que tout doute, concernant le pouvoir de la vaccine comme préservatif contre la petite verole, non seulement pour quelque temps, mais pour toujours, disparoisse entièrement; et que l'apparition fréquente de la petite verole, dite *modifiée*, chez ceux, qui antérieurement ont été vaccinés, fait naître effectivement ce doute chez bien des personnes, même chez quelques protecteurs de l'inoculation de la vaccine, l'on demande: „1º. D'où vient, qu'après l'inoculation de la *petite verole*, soit qu'elle ait produit une maladie très grave, ou seulement une indisposition très légère, la petite verole *modifiée* ne se montre prèsque *jamais*; tandis qu'on l'observe très souvent après l'inoculation *de la vaccine*, surtout quand la petite verole est devenue epidé-

mique? — 2°. La petite verole *modifiée* fournit-elle une preuve de l'insuffisance de la vaccination pour anéantir totalement la prédisposition à la petite verole; ou démontre-t'elle seulement, que la marche de la vaccine à été irregulière, et n'a pas présenté tous les phénomènes qui doivent servir de préservatif contre la petite verole? — 3°. Dans la dernière supposition, d'où vient alors, ou quelle peut donc être la raison, que la petite verole *modifiée* se montre souvent même chez des personnes, chez qui, d'aprés le témoignage de médecins très instruits et experts, la vaccine, dans le tems, avait suivi la marche la plus regulière? — 4°. La petite verole *modifiée* prouve-t-elle, que la marche générale de la vaccine peut-laisser, quelque fois, même à des médecins instruit, des doutes sur l'efficacité de la vaccination comme préservatif; ou existe-t-il un cours de la vaccine tellement fixe et nécessaire; — fournit-elle des phénomènes, non équivoques, tellement inséparables, — et existe t'il de tous ces phénoménes un degré de force tellement certain et déterminé, qu'il est aisé de distinguer une vaccine *vraiment regulière* et par conséquent préservative (*garantissante*) d'une vaccine, regulière seulement en *apparence*, et qui ne garantit pas de la petite verole, ou n'en préserve que pour un temps?"

Quant à ce dernier point, il s'agit d'examiner, si la chute plus ou moins prompte des croutes peut fournir quelques eclaircissemens; et, dans ce cas, s'il est possible de fixer d'après l'expérience un nombre de jours plus ou moins certain, qui doive précéder cette chute. Enfin, si les cicatrices, qui restent après la chute susmentionnée, montrent quelques caractères tellement certains, qu'ils peuvent servir, à posteriori, de diagnostic entre la vaccine vraiment regulière, et celle qui ne l'est qu'en apparence?

XVI. Après la découverte de l'*Iode* on s'en est servi de différentes manières, comme remède externe et interne dans plusieurs maladies. Plusieurs Médecins et Chirurgiens en ont observé des effets excellens: d'autres médecins n'en ont observé aucun effet p. e. contre le *struma*, pour le quel cette substance est le plus souvent recommandée; d'autres ont vu paraître des symptomes très dangereux, et même la mort, après qu'on s'en étoit servi imprudemment. La Société demande „un Memoire raisonné qui soit fondé sur l'expérience, où les proprietés medicales de *l'Iode* soient examinées avec toute l'exactitude possible, et qui indique tout à la fois les maladies internes et externes, où il convient de l'employer?"

XVII. „Quel est l'état actuel des connaissances concernant la propagation des poissons de différens ordres? Peut-on déduire de ce qu'on en connaît des leçons utiles pour la pêche?"

XVIII. Les végétaux possèdent-ils une chaleur propre, différente de celle du *milieu dans* lequel ils se trouvent placés?

Est-elle différente dans les différentes parties du végétal? Quelle en est la cause? Qu'est ce qui produit la chaleur, que l'on a observée au moment de l'épanouissement de quelques fleurs, telles que de l'*Arum?* Doit-on considérer cette chaleur propre, soit seule soit en partie, comme la cause, par la quelle beaucoup des plantes resistent à un froid assez rigoureux sans en être endommagées, tandis que d'autres végètent et persistent dans une chaleur élevée, ou près des sources chaudes, et y conservent-elles une temperature moins élevée? Peut-on faire l'application de ces connaissances à la culture des végétaux?"

Voyez VAN HALDER, über die Temperatur der Vegetabilien. Tubingen 1826, et BORY DE ST. VINCENT, sur la chaleur des Végétaux. Journ. de Phys, T. LIX. p. 280.

XIX. „Qu'est ce que l'expérience apprend à l'égard de nouvelles espèces et variétés de plantes, produites par la fécondation artificielle des fleurs de l'une par le pollen des autres? Et quelles sont le plantes utiles ou d'ornement, qui peuvent être produites et multipliées de cette manière?"

La Société désire que cette question soit éclaircie par de nouvelles expériences.

XX. Les terrains, qui, en plusieurs endroits forment les couches supérieures de la terre, étant distingués par les géologues modernes en formations *diluviales* et *alluviales*, dans la supposition, que les premières n'ont pu être produites que par une cause extraordinaire, différente de l'état actuel des choses, et attestent, par conséquent, une révolution générale, qui a précédé la constitution présente de la surface de la terre; d'autres géologues, soutenant, au contraire, que la nature particulière des couches diluviales peut très bien être expliquée sans la supposition d'une telle cause extraordinaire, la Société demande: „Quelle est la constitution, quels sont les caractères surs et constans du terrain que l'on distingue actuellement par le nom de *diluvium?* Différe-t'il essentiellement des autres, surtout des couches *alluviales?* Un examen approfondi de ces terrains, et la considération des causes connues, par lesquelles la surface de la terre est continuellement changée, fournissent-ils des raisons suffisantes pour expliquer la formation de ces terrains, ou bien leur nature particulière ne permet-elle d'en expliquer l'origine que par des causes extraordinaires?"

XXI. „Quels sont les caractères, aux quels on réconnaîtra les ciments qui s'endurcissent sous l'eau? Quels en sont les principes constituans, et quelle est la combinaison chimique, qui s'opère pendant leur solidification?"

Le prix pour une réponse bien satisfaisante à chacune de

ces questions, est une médaille d'or de la valeur de 150 florins, et de plus une gratification de 150 florins d'Hollande, quand la réponse en sera jugée digne. Il faut adresser les réponses bien lisiblement écrites en Hollandais, Français, Anglais, Latin ou Allemand, en lettres italiques, affranchies, avec des billets de la manière usitée, à *M. van Marum*, Secrétaire perpetuel de la Société.

Aus dem vollständigen Programm in Holländischer Sprache, welches, wie gewöhnlich, gleichzeitig mit dem vorstehenden Auszuge von dem Hrn. Secretäre der Societät übersandt worden ist, wird es gut seyn, noch folgende Stellen, die Preisvertheilungen betreffend, hervorzuheben, mit dem Bemerken, dafs die hinweggelassenen Paragraphen I und IV die bereits im vorstehenden Auszuge schon berührten Preisvertheilungen an *Buchner* und *Hausmann*, und III eine nicht zur Gnüge gelöste, aber mehr locale Preisfrage betreffen:

De Hollandfche Maatfchappij der Wetenfchappen te *Haarlem*, hield hare *acht en zeventigfte* jaarlijkfche algemeene Vergadering op den 21 Mei. De prefiderende Directeur Mr. *J. P. van Wickevoort Crommelin* verzocht den Secretaris verflag te doen van hetgeen bij deze Maatfchappij, federt de laatfte Algemeene vergadering van 1830, was ingekomen. Hieruit bleek het, betreffende

Natuurkundige Wetenfchappen.

II. Dat op de vraag: — Daar de nadeelige uitwerking van uitgedoofde en weder aanglimmende, of niet geheel doorgebrande turf- of houtskolen op de dampkringslucht, veel grooter is, dan die van wel doorgebrande kolen, waardoor dezelve, in kleine befloten vertrekken, de zich daarin bevindende menfchen fpoedig in bezwijming doet vallen, en vervolgens van het leven berooft, en die uitwerking niet wel kan worden toegefchreven aan de geringeh oeveelheid koolzure lucht, die bij de aanglimming in kortentijd ontftaat, zoo wordt gevraagd: „dat door proeven worde nagefpoord, aan welke oorzaak die nadeelige uitwerking der aanglimmende kolen, waardoor de dampkringslucht in kleine ruimten ter onderhouding van het menfchelijk leven zeer fpoedig

geheel ongefchikt wordt, zij toe te fchrijven." — welke in het Programma van het jaar 1828 voor de laatftemaal is herhaald geworden, en federt voor een' onbepaalden tijd ter beantwoording, volgens de gewoonte bij deze Maatfchappij, is voorgefteld gebleven, was ingekomen een antwoord in het Hoogduitsch, geteekend: *Vitandum ne incognita pro cognitis habeamus.* Men heeft in dit ftuk verdienften erkend, doch geene genoegzame om thans bekroond te kunnen worden, en men heeft deswege befloten den bekwamen fchrijver aan te moedigen, hetzelve ter beantwoording der vrage meer voldoende te maken, en ten dien einde in overweging te nemen de aanmerkingen, op hetzelve gevallen, waarvan hem een affchrift, onder een op te geven adres, wordt aangeboden.

V. Dat op de vraag: — Daar het beftanddeel van de *Ipecacuanha*, waaraan, volgens latere ontdekkingen, het braakverwekkend vermogen der wortels dezer plant is toe te fchrijven, is bekend geworden, en daar dit bestanddeel (*Emetine* genaamd) ook beftaat, doch in geringer hoevelheid, in de wortels van verfcheidene andere planten, die voor wortels von *Ipecacuanha* worden verkocht, als daarvan bezwaarlijk kunnende worden onderfcheiden, en waaruit onzekerheid ontftaat, hoeveel daarvan tot eenig medisch gebruik voor te fchrijven, zoo zoude deze onzekerheid kunnen voorgekomen worden, wanneer het gemeld beftanddeel *Emetine* uit de *Ipecacuanha* of andere planten, die hetzelve bevatten, geheel zuiver afgefcheiden, (even als de quinine in de plaats van kina) bij de geneeskunst werd in gebruik gebragt. Men vraagt deswegens: „1o. Welke is de zekerfte en gemakkelijkfte en voordeeligfte bereiding van de *Emetine* uit *Ipecacuanha* en andere, dat beftanddeel bevattende, planten? 2o. Wat heeft men tot dusverre waargenomen als kenmerk eener zuivere bereiding van dit beftanddeel? 3o. In welke evenredigheid ftaat het braakverwekkend vermogen van het laatfte tot dat van de beste *Ipecacuanha*? 4o. Welke is de beste wijze om hetzelve met veiligheid toe te dienen?" — was ingekomen een antwoord, geteekend: *Non est infimum meritum aliorum praeclare observata confirmare suis.* Men heeft befloten in het Programma te erkennen, dat dit ftuk waarlijk verdienften heeft, doch de bekrooning van hetzelve uit te ftellen, tot dat de fchrijver dit antwoord genoegzaam, volgens het oordeel der Maatfchappij, zal verbeterd hebben, overeenkomftig de aanmerkingen, daarop gevallen, waarvan hij, onder een op te geven adres, een afschrift verkrijgen kan.

Zur organischen Chemie.

1. *Beiträge zur nähern Kenntnifs der trockenen Destillation organischer Körper,*

vom

Dr. *Reichenbach* zu *Blansko* in Mähren.

Fünfte Fortsetzung.

Ueber das Vorkommen von Cholesterin im Thiertheer.

Wenn man Thiertheer so behandelt, dafs man, nach den Anleitungen, die ich in diesem Jahrbuche dazu gegeben, mittelst Weingeist, Paraffin und Eupion daraus niederschlägt, nun aber die Weingeistlösung einer Kälte von — 4° bis — 8° C. einige Tage lang aussetzt: so sieht man darin sich Krystallisationen bilden, die mir einer Untersuchung werth schienen, und von welchen ich hier Rechenschaft zu geben wünsche.

Um zuerst den Standpunct wieder einzunehmen, von welchem aus der Gang der Arbeit deutlich wird, erlaube ich mir aus den früheren Abhandlungen mit kurzen Worten zu wiederholen, was hierher unmittelbaren Bezug hat.

Thiertheer, sonst rohes Dippelsöl genannt, wird aus Eisenretorten bis zur Trockene des Rückstandes abdestillirt. Das Destillat wird aus Glasretorten rectificirt, dabei das erst übergehende Drittheil aus der Arbeit entfernt, ebenso der trockene kohlige Rückstand.

Diese Rectification wird zwei bis dreimal wiederholt, bis man nämlich sieht, dafs der Anfang der Destillation wenig oder gar kein leichtes Oel mehr liefert, sondern die Uebergänge gleich merklich paraffinhaltig ausfallen. In diesem Zustande versetzt man das rectificirte Thiertheer mit einer 3 bis 6fachen Menge käuflichen Weingeistes von 0,82 Eigenschwere so lange nämlich bis man sieht, dafs das paraffinhaltige Eupion sich abscheidet und trennt dieses dann davon durch Scheidetrichter. Soweit die Wiederholung des Bekannten.

Nun setzt man die weingeistige Lösung ruhig an einen kalten Ort, der wenigstens 3 bis 4 negative Temperaturgrade haben mufs, übrigens sonst so kalt seyn mag, als es der Zufall will. Nach einiger Zeit, öfters schon über Nacht, sieht man darin gelbe undeutliche Krystallisationen an den Gefäfswänden, wie am Boden, sich anheften, auf der Oberfläche schwimmen, und in der Flüssigkeit in Flockengestalt schweben, die täglich zunehmen, stellenweise Kugelgestalten annehmen und nach 6 bis 8 Tagen ihr Gröfstes erreicht haben. Man giefst nun in der Kälte Alles durch ein Seihetuch, durch welches der braune Weingeist klar durchgeht und worauf ein Klumpen zurück bleibt, der einer coagulirten Masse von rohem Stärkezucker nicht unähnlich sieht. Man prefst ihn möglichst gut aus, mit der Vorsicht jedoch, alles kalt zu halten und die Berührung mit warmen Fingern überall zu vermeiden, welche die krystallisirte Masse sogleich zum Schmelzen und Durchfliefsen bringen würden. Die ausgeprefste rohe Substanz zerfliefst, so wie sie in die Wärme kommt, zu einem braunen Oele von üblem Geruche. Man bringt sie unverweilt in frischen Weingeist, in drei bis vier-

facheMenge; in der Kälte löst sie sich nicht darin auf; in der Wärme eines Wohnzimmers schmelzt sie darin, und wenn man sie damit schüttelt, so vereinigt sie sich mit jenem zu einer völligen Lösung, besonders wenn man sie auf etwa 50° C. erwärmt. In einer Kälte von einigen negativen Centesimalgraden krystallisirt der gröſste Theil der Substanz über Nacht, manchmal auch erst über zwei Nächte, wieder heraus, jedoch weit reiner, als das erste Mal, indem der Weingeist einen guten Theil von den braunen empyreumatischen Substanzen zurückhält. Man seiht wieder durch Leinwand den Weingeist ab, preſst die Krystalle aus, bringt sie abermals in frischen Weingeist und findet sie nun schon etwas schwerer löslich, als das erste Mal, weſshalb man die Lösung etwas mehr durch Wärme unterstützt. Sobald sie schmelzen, bedarf es nur des Umschüttelns, so löst der Weingeist sie unverzüglich. Nun wiederholt man dieses Verfahren mehrmals, wobei der unbekannte Körper immer blässer und zuletzt weiſs, immer schwerlöslicher, immer weniger leichtflüssig wird, und der angewandte Weingeist endlich ungefärbt abläuft. Er schmilzt nun nicht mehr, weder in der Wohnzimmerwärme, noch in der Blutwärme, kann auf Papier gelegt und dem Abtrockenen überlassen werden. Trocken nimmt er ein mattes, kreideweiſses Ansehn an, bildet feste Klumpen, die leicht zerbrechen und zerrieben werden können, und läſst sich bei Anwendung von Wärme für sich schmelzen. So rein weiſs er auch aus dem Weingeist kömmt, so zeigt er sich doch geschmolzen etwas gelb gefärbt und behält nach dem Wiedererstarren einen schwachen Farbenstich. Die-

ser ist jedoch nur zufällig, und da ich weiter unten die Mittel angeben werde, ihn davon zu reinigen und völlig farblos darzustellen, so will ich ihn hier vor der Hand unberücksichtigt übergehen.

In diesem Zustand einer kurzen Prüfung unterworfen, giebt er folgende Eigenschaften kund:

Er ist weifs, schwach fettig, schmilzt wie Oel, ist dann durchsichtig, brennt ohne Rufs, erstarrt krystallinisch, wird von Schwefelsäure von 1,850 ohne Zersetzung langsam aufgelöst, von rauchender Salpetersäure nicht zersetzt und von alkalischen Laugen weder verseift, noch aufgelöst. Obwohl er mit keinem bekannten Körper völlig zusammenfällt, so halte ich ihn dennoch nicht für neu, sondern bin der Meinung, bei der ziemlichen Uebereinstimmung, die er mit Cholesterin und mit Cerebrin zeigt, ihn mit diesen, hauptsächlich aber mit dem ersteren, für identisch ansehen zu müssen. Um diese Meinung zu rechtfertigen, mufs ich mit einiger Genauigkeit seine Eigenschaften durchgehen, und werde dabei die scheinbaren Verschiedenheiten in Uebereinstimmung mit denen zu bringen mich bemühen, welche die verschiedenen Naturforscher, die sich mit ihrer Untersuchung beschäftigten, mitgetheilt und festgestellt haben. Diefs wird dann Gelegenheit geben, auch über einige bis jetzt noch nicht untersuchte und darum unbekannte Verbindungen des Cholesterins mich zu verbreiten.

Physisches Verhalten:

Der neue Körper ist in festem Zustande *farblos* in dünnen Stückchen, *weifs* in dickeren; nicht durchsichtig, sondern hat ein etwas trübes Ansehen, an den Kanten durchscheinend. Auf seiner frei er-

starrten Oberfläche ist er bei schnellerer Erkältung matt, bei langsamer schimmernd und mit federigen Zeichnungen überzogen, im Bruche völlig matt von Ansehen.

Er hat *keinen Geruch*.

Ebenso *frei* ist er *von allem Geschmack*.

Zwischen den Zähnen zerbricht er, ohne einen Laut zu verursachen.

In dünnen Scheiben auf den Tisch geworfen zeigt er etwas *Klang*, etwa wie eine gleiche Scheibe trockenes Holzes.

Er *fühlt sich* schwach *fettig* an, schmutzt aber dabei nicht ab; und diefs in einem so ungewöhnlichen Grade, dafs, wenn man ihn geschmolzen auf Wollentuch schüttet, der daraus entstehende Fettfleck durch Reiben und Ausklopfen so völlig entfernt werden kann, dafs man nachher keine Spur mehr gewahrt.

Seine *Härte* gleicht der einer getrockneten venetianischen Seife. Er giebt mithin dem Nagel leicht nach und wird von Gypsspath geritzt.

Biegsamkeit fehlt ihm ganz. Er ist überaus spröde und zerbricht unter Umherspringen der Bruchtheile mit Laut und in scharfkantige Stücke.

Im *Bruch* erscheint er dicht. Feine Splitterchen und Staub davon hängen sich an glatte Gegenstände ungewöhnlich an.

Durch *den Strich* erhält er, wofern dieser sehr sanft auf eine Bruchfläche geführt wird, etwas Glanz; giebt man ihm aber ein klein wenig Nachdruck, so schuppt er sich, vermöge seiner Weichheit und Sprödigkeit, auf den gestrichenen Stellen ab. Mit einem Messer zu feinen Spänen geschnitten und geschabt,

glänzt die Schnittfläche wie geschnittene trockene Seife.

Wenn man ihn *erwärmt, so schmilzt* er bei 100° C zu einem klaren, farblosen oder zufällig etwas gelblichem Oele; erhitzt man ihn bei 27″ 4‴ Barometerstand bis auf 350° C, so kommt er ins *Sieden*.

Die Erstarrung erfolgt unter allgemeiner *Krystallisation*, die in fedrig-dendritischer Form durch die ganze Masse sich verflicht, und wovon Zeichnungen auf der übrigens ebenen Oberfläche sich sichtbar machen.

Wenn der Körper aus Weingeist langsam auskrystallisirt, so zeigt er viele Aehnlichkeit mit einigen Zeolithen; eine geschliffene Natrolith-Platte z. B. giebt vollkommen die Zeichnung, welche durch das Glas hindurch an seiner Innenfläche sichtbar wird; von einem Puncte aus radiiren eine dichte Menge haarförmiger Säulen ringsum, verflechten sich aber nicht mit einem benachbarten Systeme, sondern bleiben davon in abgegränzten Linien gesondert, wie man dies auch an dem bekannten *moiré métallique*, am Mannazucker u. a. m. sieht. — Bisweilen beschränkt sich diese Bildung auf Flächen-Ausdehnung am Glase hin, öfter aber dehnt sie sich auch körperlich aus und bildet dann scheinbare Kugeln, wie Erbsen, die aufsen von einer glatten Kugelfläche umgränzt erscheinen, im Innern aber von einem gemeinschaftlichen Centrum ausgehende Radienbüschel zeigen. — Geschieht die Erkältung des geschmolzenen Körpers rasch, so ist die krystallinische Bildung unregelmäfsiger und weniger sichtbar; es entsteht eine krümliche Oberfläche, aus der sich wurmförmige Erhöhungen hervortreiben, die zu der Ver-

muthung leiten, dafs bei der Abkühlung zwar Zusammenziehung, im Momente der Erstarrung aber wieder Ausdehnung Statt finde, wie man diefs an mehreren Körpern, z. B. *Marx* am Wismuth u. a. m., neuerlich wahrgenommen hat.

Er hat geschmolzen und erstarrt bei 20° C. Sein *specifisches Gewicht* ist nach mehreren Wägungen im Mittel = 92,56.

Auf Papier gelegt und bis zum Schmelzen erhitzt, zieht er darin ein und bildet *einen Fettfleck*. Bei fortgesetzter Erwärmung entweicht er bald wieder und hinterläfst das Papier rein.

Er ist ein *Nichleiter* der *Electricität*.

Chemisches Verhalten:

Der Einwirkung des atmosphärischen *Sauerstoffes* für sich und unter Mitwirkung der Sonnenstrahlen einige Tage ausgesetzt, bleibt der Körper unverändert weifs und scharfkantig. Im Schatten besitze ich ihn seit 8 Monaten, ohne dafs er irgend eine Veränderung erlitten hat. An die Flamme einer brennenden Kerze gebracht, schmilzt er, ohne sich zu entzünden. Auf einem metallenen Löffel bis zum Sieden erhitzt, brennen die Dämpfe lebhaft, ohne Rufsrauch zu entwikeln, mit klarer weifsgelber Flamme, wie Wachs, und hinterlassen keine Kohle, oder höchstens eine kaum merkbare Spur davon auf dem Löffel. Ein Docht kann eingesteckt werden, an dem sich der Brand wie eine Kerze fortnährt, ohne sich über die allgemeine Oberfläche des Körpers zu verbreiten. Dabei entwickelt sich kein merkbarer Geruch.

Rothes Quecksilberoxyd wird, damit bis zum

Sieden erhitzt, schwarz, der Körper bräunet sich und entwickelt Geruch von verbranntem Fette.

Rothes Bleioxyd verhält sich auf gleiche Weise; dabei verliert aber der Körper nichts an Dünnflüssigkeit, wenigstens nicht, wenn das Sieden nur kurze Zeit dauert. — Ob dieses Braunwerden Wirkung oder Ursache des Schwarzwerdens der Metalloxyde ist, bleibet jedoch unentschieden, wie aus dem hervorgeht, was weiter unten über das Verhalten des Körpers nach gröſserer Wärme und mit Salpetersäure vorkommen wird. — Die Verwandtschaft zum Sauerstoff zeigt sich demnach aus diesem und dem folgenden nur bei einer Temperatur thätig, die den Gränzen des Siedens nahe liegt.

Chlor, in einem kalten Gasstrom über den gepulverten Körper geleitet, macht ihn erst feucht und in kurzer Zeit flüſsig. Er verbindet sich damit und die Flüſsigkeit wird von Chlor grüngelb. Sie wird bei gewöhnlicher Lufttemperatur nicht mehr fest. Erwärmt man sie mit der Hand, so fängt Chlorentbindung in aufsteigenden Blasen schon an; dieſs verstärkt sich mit Zunahme der Hitze, ohne daſs jedoch das Chlor durch blose Anwendung von Wärme sich wieder ganz entfernen lieſse. Beim Sieden bräunt sich die Mischung und riecht nach ranzigem Fett. Das Chlor bewirkte also überhaupt keine Zersetzung, sondern geht unverändert eine Verbindung damit ein.

Brom mischt sich sogleich damit, wenn es geschmolzen ist, und bildet eine oraniengelbe Masse, wenn sie erkaltet und fest geworden ist. Läſst man sie heiſs werden, so entweicht Brom.

Jod wird schon in der niedersten Temperatur, in

welcher der neue Körper noch flüssig erhalten werden kann, aufgelöst. Schneller erfolgt diefs unter Mithülfe der Wärme, und es entsteht eine braune Auflösung, aus welcher Jod sich sublimirt, ohne Fettsäuregeruch.

Schwefel wird schon, eh er selbst schmilzt, von dem geschmolzenen Körper etwas aufgelöst; in gröfserer Menge geschieht diefs, sobald die Wärme bis zum Schmelzen des Schwefels gestiegen ist. So lange sie diesen Grad nicht überschreitet, nimmt diese Mischung nicht merklich Farbe an und läfst auch beim Erkalten keinen Schwefel fahren; steigert man aber die Wärme, so färbt sie sich erst blafs, dann allmälig rothgelb, beim Sieden endlich braun und es entwickelt sich Hydrothiongeruch. Zusammenschmelzen lassen sich beide nicht. Beim Erkalten fällt ein Antheil Schwefel krystallinisch nieder, ohne dafs die Mischung ihre Farbe mehr änderte.

Phosphor in den geschmolzenen Körper gebracht, löst sich ebenfalls, eh er selbst schmilzt, schon in einiger Menge auf, in welcher er denselben im Finstern zum Leuchten bringt; dabei nimmt die Flüssigkeit noch nicht merklich Farbe an. Wird die Hitze zum Schmelzen des Phosphors erhöht, so löst er sich reichlich auf, entweicht mit den Dämpfen des neuen Körpers zugleich und legt sich gelb an den Wänden des Gefäfses an. Beim Sieden endlich bilden sich rothe und braune Flocken in der Flüssigkeit und der an den Gefäfswänden oberhalb der Flüssigkeit angelegte Phosphor wird roth. Während dessen entsteht Fettsäuregeruch.

Selen läfst sich nicht damit zusammenschmelzen. Es wird, sobald es bis zur Flüssigkeit erhitzt wird, in

geringer Menge aufgelöst und fällt beim Erkalten wieder heraus.

Schwefelsäure von 1,850 kalt darüber gegossen bringt sogleich keine Wirkung hervor. Nach 24 Stunden aber ist sie in den Körper eingedrungen, ohne ihn jedoch merklich zu verändern und seine weiſse Farbe zu beschädigen. Ihre Wirkung beschränkt sich darauf, seine Oberfläche auf eine Linie tief zu schwellen und durchsichtig zu machen. Erwärmt man nun die Säure auf etwa 30° C., so löst sie denjenigen Theil, welchen sie geschwellt hatte, auf und fährt damit fort, bis sie ihn nach und nach ganz löst. Hierbei findet aber durchaus keine Zersetzung Statt. Die Farbe ändert sich nicht. Läſst man die klare Lösung auf 15° C. abkühlen, so wird sie schwach trübe und nimmt eine gallertige Consistenz an, so sehr, daſs wenn die aufgenommene Menge von dem Körper nun 3 bis 4 pC. der Schwefelsäure beträgt, man das damit gefüllte Gefäſs umkehren kann, ohne daſs etwas ausläuft. Erwärmung macht Alles wieder vollkommen flüssig. Mischt man Wasser zu, so scheidet sich der Körper aus, bildet einen feinen weiſsen Niederschlag und erhebt sich auf die Oberfläche. Trennt man ihn nun, so erhält man unverändertes Cholesterin wieder mit allen seinen vorigen Eigenschaften und kann es wieder weiſs oder farblos zusammenschmelzen. — Erwärmt man die Lösung, so wird sie gelb; dennoch läſst sich der Körper noch weiſs mittelst Wassers ausfällen und entwickelt dabei Moschusgeruch, jedoch erst nach der Vermischung mit Wasser (was ich indessen nur einer höchst geringen Menge eines noch inhärirenden andern empyreumatischen Stoffes beimesse, wovon ich ein an-

dermal Einiges mitzutheilen Gelegenheit finden werde). Erhebt man aber die Erhitzung bis zum Sieden der Schwefelsäure, so tritt endlich auf einmal Zersetzung ein, die Masse raucht, verflüchtigt schwefelige und Schwefelsäure und wird schwarz, aber nicht unklar. Mischt man sie jetzt mit Wasser, so fällen sich reichliche schwarzbraune Flocken aus, die in der klaren Flüssigkeit aufsteigen. Trennt man diese durchs Filter und bringt sie in Aetzkalilauge, so werden sie nicht aufgelöst, sind mithin kein Moder. — Anders verhält es sich, wenn man Schwefelsäure in dem Grade der Concentration anwendet, in welchem sie sich befindet, wenn sie flüssig über starrem Schwefelsäurehydrat steht, also im höchsten Grade der Verdichtung, in welchem sie flüssig bestehen kann. Dann löst sie den in sie gebrachten Körper bei gewöhnlicher Temperatur zwar ebenfalls langsam auf, er selbst bleibt dabei weifs und unverändert, aber die aufgelösten Theile werden sogleich gebräunt, so dafs die Mischung dunkelbrauner und undurchsichtig wird, während die noch in Lösung begriffenen Fragmente weifs darin umherschwimmen. — Wenn die Auflösung vollbracht ist, und man setzt sie 24 Stunden der freien Luft aus, um ihr Gelegenheit zu geben, so viel Wasser anzuziehen, dafs sie nachher weitere Verdünnung ohne Tumult verträgt: so bleibt sie hell, wie viel man auch Wasser dann zusetzen mag und scheidet von dem Körper jetzt *nichts aus*, der also völlig zersetzt worden und theilweis auch in einen braunen Körper übergegangen ist, wie mit erhitzter Schwefelsäure von 1,850 — allein doch nicht in eben denselben, weil er sich nicht wie dieser mit Wasser niederschlagen läfst. Es wird aus dem

Folgenden hervorgehen, dafs diese Umstände hier in einigen Betracht kommen.

Salpetersäure von 1,250 wirkt nicht ein, weder kalt, noch wenn man den Körper bis zum Schmelzen damit erwärmt, noch auch wenn man die Säure bis zum Sieden erhitzt. Selbst rauchende Salpetersäure kann auf gleiche Weise angewandt werden, ohne dafs sie eine merkbare Reaction zu bewirken, noch eine Bräunung hervorzubringen im Stande wäre. Läfst man letztere nach kurzem Sieden, wobei sie weifs bleibt, erkalten: so scheidet sie einen weifsen Niederschlag von dem Körper aus, der in ihr aufsteigt. Sie hatte folglich eine gewisse Menge davon eben so im Sieden in sich aufgenommen, wie dieses die Schwefelsäure bei einer geringeren Temperatur in gröfserer Menge thut. — Aber mit drei Theilen rauchender Salpetersäure einige Zeit lang siedend behandelt, löst er sich wohl nicht in Masse auf, die Säure nimmt nur einen kleinen Antheil davon in sich auf, den sie beim Erkalten, wie einen Rahm, wieder weifs fahren läfst. Die Salpetersäure und der nicht aufgelöste gröfsere Theil des Körpers werden dabei nicht gelb, sondern bleiben farblos; die Säure scheidet beim Erkalten auch keineswegs eine braungelbe, weiche, teigige Masse ab (auf welche ich am Ende wieder zurückkommen werde), aber der Körper verwandelt sich selbst in eine solche teigige, weiche, jedoch *weifse*, auf der Salpetersäure schwimmende Masse. Diese Masse in Wasser gebracht und mehrmals damit frisch bis zum Schmelzen erwärmt und geschüttelt, scheidet viel Salpetersäure aus, verzichtet dabei wieder auf ihre Weichheit, wird bei der Erstarrung hart und spröde, läfst aber ihre

Säure noch nicht völlig fahren. Eine Probe davon mit concentrirter Aetzkalilauge kurze Zeit gesotten, wird davon gar nicht aufgelöst, ist also nicht in eine Säure umgewandelt worden. In kalihaltigem Weingeist erwärmt löst sie sich leicht auf, fällt beim Erkalten reichlich, und wenn Kali genug angewandt wird, nunmehr frei von Salpetersäure, heraus, und ist nichts Anderes, als der unveränderte Körper wieder. Hierbei wird nun nicht nur keine Braunwerdung bewirkt, sondern der letzte Rest von gelblicher Farbe, die der Körper zufällig noch hatte, wird zerstört und man erhält ihn nachher schneeweifs. Die von diesem Versuch übrig gebliebene Salpetersäure, mit Leimlösung und Bleizucker geprüft, giebt durchaus keine Fällungen. Die unter ähnlichen Umständen beobachtete *Gerbestoffbildung* hat also hierbei *nicht Statt.*

Von Bildung der Cholesterinsäure, die *Pelletier* und *Caventou* mittelst Salpetersäure erhalten haben wollen, war ich nicht so glücklich, auch nur eine überzeugende Spur wahrnehmen zu können. Und wenn es wirklich solch eine Säure geben und hier keine Täuschung unterlaufen sollte, so neige ich mich in jedem Falle zu der Ansicht *Gmelin's*, welcher dieselbe von einer Einwirkung der Salpetersäure nicht auf das Gallenfett, sondern auf muthmafsliche Beimischungen ableitet.

Salzsäure, rauchende, zeigt weder kalt, noch siedend einige Reaction.

Auch *Essigsäure* von 1,070 *löst im Sieden einen Antheil davon auf*, trübt sich beim Erkalten und läfst das Aufgenommene wieder fallen. Diefs ist beachtenswerth.

Kleesäure dagegen, so concentrirt, daſs sie bei dem Erkalten krystallisirt, giebt sich hierzu nicht her.

Bernsteinsäure in gesättigter Lösung eben so wenig.

Wasser ist kalt ganz ohne Einfluſs darauf. Damit gesotten zeigt *weder Lackmus noch Curcuma eine Farbenänderung* davon. Metallsalze werden davon nicht niedergeschlagen. Der Körper zeigt sich demnach ganz unauflöslich im Wasser. Kocht man ihn mit Wasser längere Zeit: so wird dasselbe etwas milchig von feiner Zertheilung desselben und geht dann auch durchs Filter trübe hindurch.

Aetzkalilauge greift ihn weder kalt, noch siedend an, und beweist, daſs weder Stearin, noch Stearinsäure hier im Spiele sind. Die Lauge, nach dem Sieden mit Essigsäure neutralisirt, trübt sich nicht. Destillirt man den Körper für sich und bringt das Destillat in Kalilauge, so wird es eben so wenig siedend angegriffen, und es hat sich also keine Säure bei der Destillation gebildet, wie etwa Stearinsäure u. s. w.

Aetzammoniakflüssigkeit verhält sich damit ganz auf gleiche Weise.

Diese Unlöslichkeit in alkalischen Laugen macht, nächst dem Verhalten in den stärkeren Mineralsäuren, den Hauptcharakter der vorliegenden Substanz aus.

Kalium hinein gebracht, und beide zum Schmelzen erhitzt, überzieht sich mit Luftbläschen, bildet Kali und verschwindet allmälig bei Unterhaltung der Schmelzhitze. Aber auch das Kali verschwindet dabei. Der Körper erscheint dann beim Erkalten etwas verändert, gelatinös, undeutlicher krystallinisch und schmilzt schon in einer Temperatur von 30° C. Bringt man nun Wasser auf ihn, so wird er davon mit seinen

vorigen Eigenschaften wiederhergestellt, das Wasser aber bläuet jetzt geröthetes Lackmuspapier. Es hatte sich also eine Verbindung mit wasserleerem Kali gebildet, die das Wasser wieder zu trennen vermochte und dabei den Körper wieder herstellte. In siedendem Weingeist löste sich die Verbindung leicht und bräunte nun Curcuma. Der hierzu erforderliche Sauerstoff scheint, da der Versuch mit kleinen Mengen angestellt wurde, theilweis aus der Luft absorbirt worden zu seyn. Es geht daraus hervor, dafs das Cholesterin im Kali nicht absolut unlöslich, sondern in reinem Kali wirklich löslich, die Verbindung aber gleichwohl so schwach ist, dafs sie schon vom Wasser getrennt wird, welches das Kali dem Cholesterin entreifst. Diese Beobachtung möchte für die nähere Kenntnifs der Fette nicht ohne einiges Interesse seyn.

Kohlensulphurid löst den Körper in einer Temperatur von 25° C. leicht, schnell und wie es scheint in jeder Menge auf. Es ist sein eigentliches Lösungsmittel und läfst ihn kalt nicht wieder fallen. Weder Alkohol noch Weingeist fällen ihn daraus.

Aether löst ihn kalt und reichlich auf. Alkohol und Weingeist schlagen ihn nicht daraus nieder. Die warm bewirkte Lösung zerfällt kalt zum Theile wieder.

Alkohol löst ihn kalt in geringer Menge. In der Blutwärme nimmt die Lösung schon ansehnlich zu. Die in dieser Temperatur gesättigte Lösung läfst in der Lufttemperatur schon viel davon wieder fallen. Beim Sieden scheint die lösliche Menge unbegränzt, krystallisirt aber beim Erkalten bald gröfstentheils wieder heraus.

Die alkoholische Mutterlauge reagirt nicht auf ge-

färbte Pflanzenpapiere, zum abermaligen Beweise, dafs der Körper durchaus frei von Stearinsäure ist, die man mit einigem Grund in ihm vorhanden muthmafsen könnte.

Die beim Erkalten entstandenen Niederschläge, aus in der Wärme gebildeten alkoholischen Auflösungen, lieferten mir niemals blätterige Krystallisationen, sondern immer strahlig auseinander laufende Krystallgruppen. Diefs erfolgte in allen Fällen, ich mochte den Körper aus Thiertheerlösungen unmittelbar erhalten, oder aus vielfachen Umkrystallisirungen, oder nach der Behandlung mit Kalilauge, mit Kali, mit Schwefelsäure, selbst nach der Aussonderung aus der oben erwähnten teigigen Salpetersäure - Verbindung. Die Ursache rührt also wohl nicht von einer Unreinheit her, sondern scheint mir in ihrem Wesen zu liegen, weil die stärksten Reagentien, denen fast jede organische Substanz weicht, keine Aenderung darin hervorbrachten.

Essigäther löst ihn schon in der Kälte, reichlich in Blutwärme.

Terpenthinöl ebenso.

Steinöl, mehrmals rectificirtes, löst ihn kalt auf.

Eupion ebenfalls; in der Blutwärme reichlich, wovon bei der Zurückführung auf mittlere Lufttemperatur ein grofser Theil mit allen seinen Eigenthümlichkeiten heraus krystallisirt.

Fettes Oel, z. B. Baumöl löst ihn in der Kälte, reichlicher in der Wärme. Eben so Mandelöl.

Kampfer läfst sich damit zusammenschmelzen. Bei der Erstarrung nimmt man keine Trennung beider wahr.

Naphthalin schmilzt zwar damit in der Hitze zusammen, trennt sich aber beim Erkalten wieder davon und krystallisirt für sich heraus. Ein Antheil bleibt verbunden und leichtflüssiger, als jeder der beiden Stoffe für sich, wovon das Naphthalin dann in der Kälte fleckenmachend wird.

Paraffin löst ihn in der Temperatur seiner Schmelzwärme sogleich rasch auf, und die Verbindung trennt sich nach dem Erkalten nicht deutlich. Doch fleckte sie Druckpapier, zwischen welches ich sie einklemmte, und dieses zeigt von einer interponirten leichtflüssigen Materie.

Einen Augenblick gab ich dem Verdachte Raum, als könnte das Paraffin vielleicht eine Verbindung von Cholesterin mit Eupion seyn. Unter manchen Gegenbeweisen, die sich einiger Aufmerksamkeit leicht darbieten, ist der wohl einer der einfachsten und schlagendsten, daſs eine warme Lösung von Eupion und Cholesterin nur letzteres unverändert auskrystallisiren läſst, während, wie ich früher gezeigt, aus einer Lösung von Eupion und Paraffin dieses in der Kälte mit allen seinen Charakteren heraustritt. Wäre Paraffin eine Verbindung von Eupion und Cholesterin, so könnte aus diesem Grunde nur Paraffin herauskrystallisiren, was aber nicht geschieht, in keinem Fall aber Cholesterin, was jedoch umgekehrt gerade geschieht. Die Eigenthümlichkeit des Paraffins bleibt demnach unangefochten.

Stearin und *Cetin* schmelzen damit zusammen und trennen sich beim Erkalten und Krystallisiren nicht.

Harz, z. B. *Kolophon*, schmilzt ebenfalls damit zusammen, krystallisirt aber, wenn gleiche Theile an-

gewandt werden, bei mittlerer Temperatur nicht schnell wieder, sondern die Verbindung beider bleibt einige Zeit lang flüssig und krystallisirt endlich mit den Charakteren des Cholesterins, ohne sich zu trennen. Sie ist dann aber so leichtflüssig, daſs sie in der Blutwärme, d. h. zwischen die Finger genommen, schon wieder zerläuft, was von beiden Mischungstheilen bei weitem keiner thut.

Für sich der *trockenen Destillation* unterworfen, bildet der Körper, sobald er siedet, in einer Retorte dicke weiſse Nebel und geht in die Vorlage schwer, aber gröſstentheils unverändert über. Die Retorte muſs aber bis an den Hals in Hitze stehen; sonst schlägt sich alles an den Wänden nieder. Nimmt man die Destillation in einer Glasröhre vor, in welcher wenig oder fast keine kalte Luft sich befinden kann, so erscheinen fast gar keine weiſse Nebel, und die Dämpfe steigen unsichtbar bis zu einer gewissen Höhe empor und schlagen sich an den Wänden nieder, fast ohne alle Trübung der Luft. Daraus erhellet, daſs die Dämpfe selbst farblos und durchsichtig sind, so lange sie sich nicht in der Luft niederschlagen. Der Retorteninhalt wird bald gelb und braun, es entwickelt sich Fettsäuregeruch, und wenn man die Destillation vollendet, so bleibt in der Retorte ein schwacher Anflug schwärzlich kohligen Stoffes, welcher das Ueberbleibsel eines kleinen zersetzten Antheils seyn möchte. — Wenn ich vor völliger Eintrocknung einen Theil des braungewordenen Körpers herausnahm und ihn in Weingeist auflöste, oder aber auch vom Destillat etwas darin löste: so konnte ich in beiden Fällen keine Röthung des Lackmuspapiers wahrnehmen, und mich mithin nicht von

Bildung einer Säure überzeugen, welche die Pflanzenpigmente angriff. Liefs ich aber das benetzte Lackmus nur kurze Zeit an der Luft liegen, so ward es bald röthlich und stufenweise völlig roth: ein Unterschied, der hier nicht unbeachtet bleiben darf, wo empyreumatische Stoffe in Complication sind. Ich glaube gewifs, dafs wenn man absolut reines Cholesterin aus einer Retorte destillirte, deren Luft Sauerstoff-frei wäre, man es unverändert und ohne Rückstand herüber bekäme, wie diefs schon *Chevreul* im luftleeren Raume bei geringerer Hitze damit gelang. — Wenn ein Antheil abdestillirt ist, und man nimmt die Retorte vom Feuer, so bleibt der Rückstand keinesweges flüssig, wie *Kühn* am Gallenfette beobachtet hat, sondern erstarrt braun schon bei mittlerer Temperatur vollständig. — Braungesotten löst er sich in heifsem Alkohol mit unveränderter Leichtigkeit auf, beim Erkalten fällt der Ueberschufs braun heraus; was aber der Weingeist bei langsamer Verdunstung noch weiter davon krystallinisch ausscheidet, ist wieder weifs, und es würde diefs ein Mittel an die Hand geben, die braune Substanz wieder davon wegzuschaffen, ganz analog der ursprünglichen Sonderung aus Dippelsöl.

Vergleicht man nun dieses sämmtliche Verhalten mit dem des Gallenfettes und Hirnfettes, so wird man eine *allgemeine Uebereinstimmung der Merkmale* nicht verkennen können und nur in einzelnen Beschaffenheiten Abweichungen finden. Aber alle diese sind meines Erachtens nur scheinbar, und beruhen wahrscheinlich auf der gröfsern oder geringern Reinheit, in welcher die wenigen Chemisten, welche mit einem

ohnehin nur spärlich zu Gebote stehenden Stoffe, wie dieser, Untersuchungen im Kleinem anstellten, denselben besafsen und behandelten.

Der wichtigste unter diesen ist der von *Vauquelin* beobachtete *Gehalt an Phosphor*, den man als den wesentlichen Unterschied des Cerebrins vom Cholesterin aufstellt und ihn darum für organisch verbunden ansieht, weil es *Kühn* nicht gelang, Cholesterin durch Verbindung mit Phosphor in Cerebrin zu verwandeln. Indessen trage ich hierbei wohl einiges Bedenken, eine solche Frage, welche über die Selbstständigkeit oder Nichtexistenz eines ganzen Stoffes, wie des Cerebrins, entscheiden soll, von einem einzelnen Versuch abhängig seyn zu lassen. Wie leicht sind und wie viele Nebenumstände hier denkbar, welche den Erfolg eines so delikaten Versuches vereiteln können! Wie leicht schlägt ein solcher bei Behandlung organischer Substanzen, wegen nicht beobachteter Seiten-Einflüsse, anders aus, als er ohne dieselben gethan hätte! Ein Beispiel hiervon giebt das Verhalten des Cholesterin zum Kali. Alle, welche ihre gegenseitige Einwirkung geprüft haben, sind darüber einig und entschieden, dafs beide sich einander nichts anhaben, und dennoch geht aus meinen Untersuchungen nun im directen Widerspruche damit hervor, dafs das Cholesterin im Kali sogar leichtlöslich ist, unter der Bedingung, dafs es nur absolut wasserfrei sey. Es dürfte nicht viel fehlen, dafs es mit dem Phosphor ein ähnliches Verhalten zum Cholesterin habe; und bei einer so grofsen und allgemeinen Uebereinstimmung aller anderen Eigenschaften möchte ich Herrn *Kühn* fast zureden, das neue Wort *Cerebrin* fallen zu lassen und dem ältern Cholesterin zu opfern.

Er wird vielleicht einige neue Aufforderungen hierzu in dem hier abgehandelten Körper finden, in welchem ich nach Phosphorgehalt zu suchen nicht unterlassen durfte. Zu dem Ende löste ich eine kleine Menge davon in Weingeist siedend auf und gab etwas Salpetersäure unter kurzer Fortsetzung des Siedens zu, wobei sich keine Reaction zeigte. Nun verdünnte ich so lange mit kaltem Wasser, bis der Fettkörper ganz ausgefällt war, trennte diesen durchs Filter und tropfte dann salpetersaures und essigsaures Blei in die Flüssigkeit. Es entstand kein Niederschlag von phosphorsaurem Blei. Eine andere Abtheilung der weingeistigen, mit Salpetersäure versetzten Lösung neutralisirte ich genau mit Ammoniak, und tropfte essigsaures Blei ein; es bildete sich ein weifser Niederschlag, der aber sogleich von einem schwachen Ueberschufse von zugegebener Essigsäure wieder aufgelöst wurde, also wieder kein phosphorsaures Blei seyn konnte. In eine dritte Portion der neutralen Mischung brachte ich salpetersaure Silberlösung; es bildete sich aber weder ein weifser, noch ein eigelber Niederschlag von phosphorsaurem Silber. Auch die Beobachtung, die *Vauquelin* am Hirnfette machte, dafs es nämlich bei der Verbrennung eine Kohle bilde, die sich nicht einäschern liefs, und so viel Phosphorsäure enthielt, dafs diese den zur Verbrennung nöthigen Luftzutritt verhinderte, welche erst nach Hinwegnahme derselben durch Auslaugen eine Zeit lang wieder fortgesetzt werden konnte, bis wiederum eine Lage Phosphorsäure die Verbrennung unterbrach u. s. w., habe ich an der vorliegenden fettigen Substanz mit keiner Andeutung wiederfinden können. — Da somit alle Reactionen die Gegenwart des

Phosphors verläugneten, so glaube ich mich von seiner Abwesenheit völlig überzeugt halten zu dürfen. Geht man nun aber der Abkunft meines Fettes bis zur Quelle nach, so kann man es doch wohl nur aus destillirten Köpfen, Gallen, Nerven u. s. w. von Pferden herleiten, aus welchen ich mir Dippelsöl bereiten lasse, wo dann Cholesterin und Cerebrin in der Verkohlungshitze mit einander überdestilliren, und, wäre der Phosphor wesentliche Bedingung zum Bestande des Hirnfettes, derselbe nothwendig in dem Thiertheerfette wieder mit auftreten müfste. Da er es nun aber nicht thut, so ist er irgendwo hängen geblieben, ohne Zweifel in einem andern empyreumatischen Fett oder Rückstande, zu welchem er eine gröfsere Verwandtschaft haben mag, als zum Cholesterin; und das Hirnfett erscheint daher im Thiertheere von Phosphor frei. — *Berzelius* wird von dem Phosphorgehalt des Hirnfettes auf die Vermuthung geleitet, dafs in ihm die Ursache des Braunwerdens desselben bei gelindem Erhitzen zu suchen seyn möchte, besonders aus dem Grunde, weil nach *Kühn* mittelst Alkohols aus braungeschmolzenem Hirnfett ein phosphorfreies Hirnfett sich ausziehen läfst, während ein brauner Rückstand allen Phosphorgehalt zurückbehält. Mir scheint, dafs dieser Hergang dem eben angeführten, wie ich mir ihn bei der trockenen Destillation denke, analog ist, indem in beiden Fällen der Phosphorgehalt mit näherer Verwandtschaft zu einer unbekannten empyreumatischen Substanz begabt, das Cerebrin verläfst, und mit ihr zurückbleibt. In allen diesen Fällen aber bleibt immer das Fett seinen sämmtlichen Eigenschaften getreu; sie zeigen sich unabhängig vom Phosphor, und diefs Alles scheint mir zu beweisen,

dafs er nicht zur Constitution des fraglichen Fettes wesentlich gehöre, sondern ihm nur beigemischt sey; ob rein, oder ob selbst wieder in einer Verbindung, steht dahin, ist jedoch zur sichern Entscheidung der Frage nicht ganz gleichgültig, weil es den Einwurf aus dem Wege räumen könnte, den *Kühn* damit geltend zu machen sucht, dafs es ihm nicht gelang, Phosphor dauerhaft mit Cholesterin zu verbinden. — Schliefslich mufs ich zur Unterstützung meiner Ansicht noch hervorheben; dafs das Thiertheerfett, wie ich es bereite, bei der Erhitzung ebenfalls braun wird, obwohl es von Phosphor frei ist, folglich in dieser Eigenschaft ohne Anstand mit dem Hirnfette coïncidirt, von welcher *Berzelius* bemerkt, dafs sie bei einem andern reinen Fette nicht Statt habe.*) Alles dieses sammelt sich nun, die schwache Kluft auszufüllen, die der Vereinigung des Hirnfettes und Gallenfettes noch im Wege liegt. Aber die folgenden Betrachtungen werden noch Einiges mehr dazu beitragen.

Das Hirnfett wird nach *L. Gmelin* an der Sonne, nach *Kühn* schon im Schatten allmälig gelb und zuletzt braun; das Fett aus Thiertheer bleibt nicht blos im Schatten, sondern selbst in der Sonne unverändert weifs. *Drei* Theile *rauchender Salpetersäure* lösen *einen* Theil Gallenfett nach *L. Gmelin* und *Gugert* mit rothbrauner Farbe völlig auf, woraus beim Erkalten eine rothgelbe Masse niederfällt, welche Wochen lang mit Wasser ausgekocht, bis es nicht mehr gelb gefärbt wird, Gerbestoff abgiebt und als eine dunkelbraune harzige Masse übrig bleibt, welche bei trockener Destillation sogleich salpeterigsaure Dämpfe entwickelt und

*) *Berzelius* Lehrbuch Bd. IV. S. 17.

selbst durch Behandlung mit kohlensaurem Bleioxyd, Wasser und Alkohol noch nicht salpetersäurefre zu machen ist. Hierbei bildet sich dann nach *Pelletier* und *Caventou* Gallenfettsäure.*) Hirnfett, ebenfalls nach *L. Gmelin* mit 3 Thl. heifser rauchender Salpetersäure behandelt, liefert eine sich ausscheidende, braungelbe, *weiche, teigartige Masse*, welche beim Erkalten weniger erhärtet, als die von Gallenfett, während die übrige Flüssigkeit ebenfalls Gerbestoff enthält. Die teigartige Materie mit Wasser Wochen lang gekocht, hinterläfst eine spröde harzartige Masse, die bei der Destillation Salpetersäure liefert. Mit Salpetersäure sind also die Fälle für Gallenfett und Hirnfett ziemlich gleich; vergleicht man sie nun mit dem Thiertheerfette, so wird man zwar äufsere Unterschiede, im Wesen aber Gleichartigkeit des Verhaltens erkennen. Letzteres wird zwar von rauchender Salpetersäure nicht gebräunt, ja eher noch gebleicht; war die Säure etwas gelblich, so liefs sie rothe Dämpfe entweichen und sott sich sogar allmälig ebenfalls weifs: aber die von *Gmelin* erwähnte weiche teigige Masse fand sich doch ganz genau ein, zwar nicht braun, sondern weifs, und nicht als Theil des Fettes, sondern das ganze Fett ging darin über und nahm dabei an Volumen und Gewicht bis zum Doppelten zu. Sie war sehr salpetersäurehaltig und nachher mit oftmals erneuetem Wasser gesotten, gab sie zwar viel Salpetersäure von sich, war aber davon niemals ganz frei zu machen. Ich löste sie im Weingeist und brachte solange Pulver von kohlensaurem Natron hinzu, als daraus noch Kohlensäure ausgetrieben wurde; dennoch reagirte die Lösung immer noch

*) *Gmelin*, Handb. der Chem. II. 507.

sauer, bis ich endlich durch Zusatz von kohlensaures Kali haltigem Weingeist die Mischung auf die Neutralität herabstimmte. Als ich nun genugsam Wasser zugoſs, schlug sich aus dem Weingeiste reichlich Fett nieder, das ich auf dem Filter sammelte, abwusch, schmolz, und nun das Thiertheerfett mit allen seinen vorigen Eigenschaften und *unlöslich in Kalilauge, wie zuvor*, wieder erhalten hatte. Die weiſse, weiche, teigige Masse war also nichts anderes, als eine schöne reine Verbindung von concentrirter Salpetersäure mit Thiertheerfett, innig genug, um sich der Zersetzung durch Wasser mit einiger Hartnäckigkeit widersetzen zu können, aber ohne Aenderung der Constitution des fetten Stoffes, den sie unversehrt endlich wiedergab. Ich habe dieselbe Arbeit mit Hirnfett und Gallenfett nicht wiederholt, sehe aber, allen Umständen nach, mich zu der Meinung hingeführt, daſs die von dieser mit Salpetersäure erzeugte, braune, teigige Masse, der Hauptsache nach, ganz einerlei mit der weiſsen ist, die ich erhielt; daſs aber die Substanzen beide, welche man unter dem Ausdruck Hirnfett und Gallenfett begreift, ihr Princip in einem weniger reinen Zustand enthalten, als es mir glückte, dasselbe aus Thiertheer darzustellen. Daher erscheinen sie von Luft und Licht schon gebräunt; darum bräunt sie Salpetersäure. Nicht dem fetten Stoffe scheint mir diese Farbenänderung zu gelten, sondern anderen organischen Beimischungen, die dadurch wieder in andere umgewandelt, nun der teigartigen Masse sich zugesellen, ihre wahre Natur verlarven, und den eigentlichen Hergang dabei, die Verbindung der Salpetersäure mit dem Fettstoffe, verwirren und in Dunkel hüllen konnten.

Die genannten Schriftsteller erwähnen einstimmig des *künstlichen Gerbestoffes,* welchen die Salpetersäure dem Gallenfett und dem Hirnfett in der Wärme abgewann. Dafs ich ihn unter gleichen Umständen aus Thiertheerfett nicht erhielt, beweist nach meinem Dafürhalten nicht für eine Verschiedenheit von jenen, sondern nur, dafs der Gerbestoff sich dort nicht auf Kosten der Fette, sondern auf Kosten der ihnen beigemengten, den Angriffen der Salpetersäure unterliegenden Anhängsel bildete. — Dasselbe gilt auch von der Cholesterinsäure, die ich bei gleicher Behandlung nie erhalten konnte, und die mithin, wenn sie nicht aus Cholesterin selbst gebildet wird, ihren Namen mit Unrecht trägt.

Aus allem dem würde nun folgen, dafs das Gallenfett am meisten durch fremde organische Substanzen, das Hirnfett weniger davon, aber mehr durch eine Phosphorverbindung verunreinigt, das Thiertheerfett aber am wenigsten mit fremdartigen Körpern vermengt und fast rein wäre.

Diese Ansicht erhält noch eine Stütze in dem Verhalten zur *Schwefelsäure.* Gallenfett wird in kalter Schwefelsäure von 1,850 sogleich gelb und braun, (nach *Gmelin* schneller als alle übrigen Fette) wird in 2 Stunden zu einer pechartigen Masse, in 8 Tagen schwarz und entwickelt schwefeligsaure Dämpfe. Das Hirnfett geht denselben Weg, doch etwas weniger entschieden, mehr mit brauner als mit schwarzer Farbe. Das Thiertheerfett dagegen ändert seine Farbe in diesem Concentrationsgrade der Säure nicht; es bleibt weifs und die Säure farblos. Sie dringt aber in den Körper ein, indem sie ihn anschwellt, und löst ihn bei schwacher Blutwärme

willig auf, ohne ihn zu zersetzen; ja sie greift ihn so wenig in seiner Zusammensetzung an, dafs sie ihn mittelst Wassers wieder aus sich unverändert ausfällen läfst. Erst bei Anwendung von höheren Hitzgraden oder stärker concentrirter Säure erfolgt Zersetzung, im ersten Fall unter Erzeugung eines in Wasser unlöslichen, im andern eines darin löslichen braunen Körpers, wie ich oben angegeben habe. Auch in diesem Verhalten spricht sich im Gallenfett und Hirnfett der gröfsere Gehalt an fremden Beimischungen aus, der sogleich der Einwirkung der Schwefelsäure unterliegt, (noch ehe das reine Fett es thut) wie das Thiertheerfett.

Verschiedene Naturforscher haben im krystallisirten Gallenfett und Hirnfett einen nicht ganz unbedeutenden *Wassergehalt* gefunden, der bei der Schmelzhitze sich verflüchtigte und 5,1 bis 5,2 betrug. Davon habe ich im Thiertheerfette nichts wahrnehmen können, und bin darum auch geneigt, ihn, wenn er nicht zwischen die Krystallblättchen interponirt angesehen werden dürfte, auf Rechnung, nicht des Fettes selbst, sondern seiner Beimischungen zu setzen.

Gren fand das Gallenfett im *Terpenthinöl* leicht löslich. *Bostock* vermochte es aber nur beim Sieden, und auch dann nur wenig Gallenfett aufzulösen, wogegen ich das Thiertheerfett schon in gemeiner Lufttemperatur zum Theil und in Blutwärme reichlich auflöslich fand. Auch dieser Unterschied findet seine natürliche Erklärung in der gröfsern Reinheit des Letztern.

Eben so der Mangel an Geruch, den andere im Gallenfett und Hirnfett wahrgenommen haben, und

wovon besonders das Letztere selbst wohlriechend befunden wurde.

Dafs ich *die Krystallisation* des Thiertheerfettes nie blätterig erhalte, wie man das Gallenfett und Hirnfett bekommt, sondern immer säulenförmig von einem gemeinschaftlichen Mittelpunct ausgehend, ist zwar eine weitere kleine Verschiedenheit; allein da die Form, die ich erhalte, constant bleibt, mögen auch Einwirkungen der heftigsten Art auf das Fett Statt gefunden haben, so ist diefs doch nur ein Zeuge mehr für dessen gröfsere Reinheit und Einfachheit.

Gewifs hätte meine Eigenliebe mehr Befriedigung dabei finden müssen, wenn sie sich dieser Verschiedenheiten aller würde haben bedienen können, um den im Dippelsöl aufgefundenen Stoff als einen neuen und eigenen aufzustellen; das Gewicht der Gegengründe dünkt mich aber so überzeugend, die Abweichungen so sehr nur scheinbar und oberflächlich, und die Wahrscheinlichkeit, dafs man in der Folge Hirnfett und Gallenfett auf eine höhere Stufe der Reinheit zurückführen und mit dem Thiertheerfette wird identificiren können, so unabweisbar, dafs ich der Ueberzeugung unbedingt nachzugeben mich gezwungen sah, den gefundenen Stoff nur für ein neues Vorkommnifs des Cholesterins, oder doch des diesem zur Grundlage dienenden eigenthümlichen fettigen Stoffes, zu erklären. Dabei vermag ich die Vermuthung nicht zu unterdrücken, dafs vielleicht noch einige Fettarten von gleichem Charakter und thierischer Abkunft, späterhin damit in Eins zusammen fallen dürften, wie z. B. das Amberfett, zwischen welchem *und dem* Cholesterin ein wirklicher Unterschied nicht

zu erkennen ist; ja selbst das Aethal, dessen kaum wahrnehmbare Abweichungen von Cholesterin nur einen ziemlich verdächtigen Unterschied begründen, der eine nähere Untersuchung und Vergleichung kaum aushalten möchte u. s. w.

Diese Zweifel werden leicht zu beseitigen seyn durch eine genaue *Analyse* dieser Stoffe *in ihre entfernteren Bestandtheile*, wird man mir einwerfen. Wenn man sich begnügen will, zu Hebung derselben die Erfahrung zu benützen, daſs diese Körper alle durch einen ungewöhnlich groſsen Kohlenstoffgehalt sich auszeichnen, der bekanntlich von 79 bis 86 Percent schwankt, daſs sie darin alle anderen Fette übertreffen und daſs diese Gemeinschaftlichkeit die endliche Enthüllung einer Uebereinstimmung in nahe Aussicht stelle: so kann ich mich diesem Einwurf anschlieſsen. Wenn aber aus den Analysen, wie wir sie bis jetzt haben, oder zu machen im Stande sind, und aus den Unterschieden, die sie unter den hier genannten Fetten herausstellen, ein Beweis für eine volle Verschiedenheit derselben unter einander entnommen werden sollte: so glaube ich, daſs man auf solchem Wege den Knoten nicht sowohl lösen, als vielmehr zerhauen würde. Mit den meisten organischen Körpern *dieser Art* sind wir noch zu weit von einer befriedigenden, ich will nicht sagen absoluten, Reinheit entfernt, als daſs auf die Ergebnisse einer Elementaranalyse mit einiger Gewiſsheit zu bauen wäre. Die fetten Stoffe verlarven einander und hängen sich in einander auf eine Weise, die die geschärfteste Aufmerksamkeit fordert, wenn man Täuschungen entgehen will, und wir sind noch viel zu arm an sicheren

und wirksamen Reagentien gegen sie, unsere Kenntnifs derselben ist noch viel zu jung und zu anfänglich, alle Gewähr für ihre Reinheit nach unseren jetzigen Darstellungsmethoden viel zu unsicher, als dafs wir einer letzten Zerlegung zur Control unserer ersten uns mit einigem Vertrauen bedienen könnten. Unsere ganze organische Chemie ist voll von Beispielen, wie leichtgläubig wir für die Auszügnisse des Alkohols und Aethers sind, die doch häufig, wo sie einen Stoff ausziehen, eben so gut in diesem Einen ein Gemisch von mehreren uns unterschieben konnten. So lange uns also die Bürgschaft mehrerer und mehr verchiedenartiger Reagentien mangelt, unterliegen die Leistungen immer dem Verdachte, dafs sie mit verwandten Substanzen durchmengt seyen. Gerade solche zufällige fette oder harzige Anhängsel, deren wir uns noch nicht zu entledigen wufsten, sind es, welche die wenigen Abweichungen zwischen Gallenfett, Hirnfett und Thiertheerfett bedingen, und die, wollten wir bei einer Elementar-Analyse uns Raths erholen, erst recht sich voranstellen würden, uns vom Ziel ab und in Irrthum zu führen. Soviel halte ich daher für gewifs, dafs wenigstens ein Mangel an Uebereinstimmung in den entfernteren Bestandtheilen der fraglichen Körper, ein negatives Ergebnifs also, für jetzt noch kein Anrecht begründet, dieselben, rein gewonnen, für unter sich verschieden anzusehen. Es würde diefs bei aller übrigen so überaus grofsen Uebereinstimmung nur die Wahrscheinlichkeit höher stellen, dafs Beigemische störend noch im Wege liegen.

Weder Pflanzentheer noch Steinkohlentheer lieferten mir bei gleicher Behandlung dieses oder ein ähn-

liches Fett, das ich allein aus Thiertheer zu gewinnen vermochte. Der Grund davon leuchtet aus dem bereits Gesagten von selbst ein. Es ist dasselbe kein Erzeugniſs der trockenen Destillation, sondern ein *Auszügniſs aus dem thierischen Körper*, namentlich aus Pferdefleisch, woraus ich mein Dippelsöl zum Theil erhalte, und folglich dem Thiertheer im Gegensatz von anderen Theeren eigenthümlich und ausschlieſslich angehörig. Indem die thierischen Theile, in welchen Cholesterin und Cerebrin sich vorfindet, und die *Wöhler* namentlich im Pferdegehirn in ungewöhnlicher Menge beobachtete, in Verkohlungshitze treten, werden dieselben dampfförmig und gehen mit dem Producte der Verkohlung in die Vorlagen über, mengen sich unter die öligen Substanzen derselben, bleiben darin aufgelöst und in allen Temperaturen der Atmosphäre flüssig, bis die Chemie ihnen zu Hülfe kommt, und sie von ihren Lösungsmitteln befreit und isolirt. — Man wird hierin einen neuen Beleg für meine öfters ausgesprochene Ansicht über die Zusammensetzung der Theere finden, welche nach der Beschaffenheit der Materialien, die man zu ihrer Erzeugung anwendet, immer überaus verschieden ausfallen muſs. Thiertheer aus Häuten, Leder, Wollabgängen, Hornabfällen, Hufen, Blut u. dgl. möchte wohl von *diesem* Fette ganz frei seyn.

Zu einer *nutzbaren Anwendung* desselben ist vordersamst keine Aussicht vorhanden; denn obgleich der fette Körper schön weiſs, fast ohne Ruſs brennend ist, dem Wachs an guten Eigenschaften gleich steht und im Thiertheer in reichlicherer Menge vorhanden ist, als man vermuthen würde: so ist doch

dieser Letztere selbst ein zu wenig reichlich vorkommendes Material, als dafs an eine Verwendung desselben zu technischer Bearbeitung gedacht werden könnte. Es behält dieser Gegenstand daher blos einen wissenschaftlichen Werth.

---

2. *Beiträge zur chemischen Kenntnifs der China-Alkaloide,*

von

Ad. Duflos.

I. *Verhalten des Chinins und seiner Salze gegen Reagentien.*

Wärme. Das durch Präcipitation aus der Lösung des schwefelsauren Salzes erhaltene reine Chininhydrat schmilzt bei einer Temperatur von 120° C. zu einer farblosen Flüssigkeit und verliert $4\frac{1}{2}$ pC. Wasser. Wird die Erhitzung noch höher gesteigert, so wird es unter Bräunung und Ausstofsung von empyreumatischen Dämpfen zersetzt; vor der Löthrohrflamme verbrennt es ohne Rückstand.

Wasser. 1000 Gran Wasser lösten in der Siedehitze 3,75 Gr. Chinin auf, wovon sich während des Erkaltens 1 Gr. wieder ausschied, so dafs also die erkaltete Flüssigkeit nur $\frac{275}{100000}$ in Auflösung zurückbehielt.

Weingeist von 90 pC. (0,820) löste in der Siedehitze gegen die Hälfte seines Gewichts an Chinin auf. Die Auflösung setzte beim Erkalten Nichts ab; erst beim langsamen Verdampfen krystallisirte das Chinin in kleinen perlmutterartig glänzenden warzenförmigen Gruppen.

Kaustische Alkalien übten keinen auflösenden

Einfluſs aus, und verminderten vielmehr die Auflösungskraft des Wassers.

Schwefelsäure. Concentrirte rauchende Schwefelsäure löste das Chinin zu einer schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit auf, woraus, nach Verdünnung, Alkalien das Alkaloïd unverändert wieder niederschlugen. Rectificirte nicht rauchende Säure lieferte eine farblose Lösung.

Concentrirte Salpetersäure lieferte mit dem Chinin eine farblose Flüssigkeit, welche auch beim Erwärmen ungefärbt blieb.

In der oben erwähnten kalten wässerigen Chininlösung erzeugten kaustische, einfach- und doppeltkohlensaure Alkalien, Kalk- und Barytwasser einen weiſsen Niederschlag. Ferner:

Goldlösung: schwach gelblichweiſse Trübung und Niederschlag, ohne Veränderung nach 24 Stunden.

Platinlösung: gelbliche Trübung; die Flüssigkeit klärt sich nach einiger Zeit unter Ablagerung eines gelben krystallinischen Niederschlages.

Silberlösung: weiſse Trübung, nach 24 Stunden hatte sich ein weiſser flockiger Niederschlag gesammelt ohne bemerkbare Reduction.

Salpetersaures Quecksilberoxydul: schwache Opalisirung, nach 24 Stunden waren die Wände des Glases mit metallischem Quecksilber belegt.

Salpetersaures Quecksilberoxyd: weiſsliche Trübung und Ablagerung eines ähnlichen Niederschlages nach 24 Stunden.

Zinnoxydullösung: weiſses Präcipitat.

Zinnoxydlösung: Nichts.

Violette Lösung des mineralischen Chamäleons schöne grasgrüne Färbung.

Jodlösung: braune Trübung und Niederschlag, welcher durch mehr Wasser zu einer röthlichbraunen Flüssigkeit aufgelöst wird; Zusatz von Chlor macht die Flüssigkeit farblos.

Chlor und chlorigsaure Alkalien: Nichts.

Jod-, Chlor- und Bromsäure: Nichts.

Gallustinctur: reichliche weifse Trübung und Niederschlag, welcher durch Salpeter-, Salz- und Esssigsäure, aber nicht durch Schwefelsäure wieder aufgelöst wird.

Die wässerigen Lösungen der Chininsalze, worin $\frac{1}{300}$ an reinem Chinin enthalten war, brachten ähnliche Reactionen hervor.

II. *Verhalten des Cinchonins und seiner Salze gegen Reagentien.*

Wärme. Das reine krystallisirte Cinchonin schmilzt bei 165° C. zu einer farblosen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse gesteht, ohne Gewichtsverlust erlitten zu haben. Während des Schmelzens verflüchtigt sich ein Theil des Cinchonins und krystallisirt im obern Theile des Gefäfses in Gestalt von blendend weifsen Nadeln, welche ganz das Ansehen von sublimirter Benzoësäure haben. Bei fortgesetzter Erhitzung bräunt sich das Cinchonin und wird zersetzt.

Wasser. Kochendes Wasser löste nur eine unbedeutende Menge Cinchonin auf; die erkaltete Flüssigkeit opalisirte, und verhielt sich gegen Reagentien indifferent, mit Ausnahme der Gallustinctur, welche darin eine weifse Trübung hervorbrachte.

Weingeist von 0,820 löste in der Wärme 0,075 Gr.

auf, wovon sich beim Erkalten gegen $\frac{2}{3}$ wieder ausschieden.

Aether nahm Nichts auf.

Kaustische Alkalien verhielten sich indifferent.

Concentrirte Schwefel- und Salpetersäure defsgleichen.

Die wässerigen Lösungen der Cinchoninsalze, worin $\frac{1}{300}$ reinen Cinchonins enthalten war, zeigten folgende Reactionen.

Platinlösung: reichlich gelber krystallinischer Niederschlag, durch einen grofsen Ueberschufs von Säure wieder auflöslich.

Goldlösung: geringer gelblichweifser Niederschlag, nach 24 Stunden unverändert.

Silber- und Quecksilberlösung: Nichts.

Violette Lösung des mineralischen Chamäleons: schöne grasgrüne Färbung.

Jodlösung: reichliche braune Trübung, welche beim Umschütteln wieder verschwindet.

Brom- und Chlorlösung: Nichts.

Chlor-, Brom- und Jodsäure: Nichts.

Chlorigsaure Alkalien und Jodkalium: Nichts.

Gallustinctur: starke Trübung und Niederschlag, durch Salpeter-, Salz- und Essigsäure, aber nicht durch Schwefelsäure wieder auflöslich.

Kalibicarbonat, kaustisches Kali und Ammoniak: reichlicher Niederschlag, im Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslich.

Aus dieser Darstellung geht hervor, dafs die China-Alkaloide bei weitem weniger ausgezeichnete Reactionen als Morphin, Strychnin und Brucin darbieten,

und von diesen sehr leicht unterschieden werden können. Ihre absolute Unlöslichkeit in doppeltkohlensaurem Kali würde auch bei vorkommenden Fällen ein leichtes und sicheres Scheidungsmittel von jenen narkotischen Alkaloiden abgeben.

III. *Trennung des Chinins vom Cinchonin.*

Obgleich, wie sich aus dem Vorhergehenden ergiebt, zwischen dem Chinin und Cinchonin nur wenige unterscheidende Reactionen obwalten: so bietet doch ihr ausgezeichnet verschiedenes Verhalten gegen Wasser, Aether und Weingeist hinlängliche Mittel zur Erkennung und Scheidung derselben dar. Diese Mittel reichen aber, wie bekannt, zur Isolirung beider Alkaloide aus der unkrystallisirbaren Mutterlauge des schwefelsauren Chinins nicht aus, und es sind hierzu von *Henry, Delondre, Guibourt* u. a.*) verschiedene andere Verfahrungsarten vorgeschlagen worden, welche indeſs mancherlei Schwierigkeiten mit sich führen. Nachdem ich das im Obigen erwähnte indifferente Verhalten der China-Alkaloide gegen concentrirte Schwefelsäure erkannt hatte, wurde ich hierdurch veranlaſst, einige Versuche über die Anwendbarkeit dieser Säure in jener Beziehung anzustellen. Die Resultate fielen nicht ungenügend aus, und ich empfehle daher, Behufs der Isolirung beider Alkaloide, folgende Behandlungsweise der unkrystallisirbaren Mutterlauge als sehr zweckmäſsig.

Man mische zu der bis zur Syrupsdicke abgedampften Mutterlauge nach und nach, unter fortwährendem Umrühren, mit Vermeidung einer zu groſsen Erhitzung, die Hälfte ihres Gewichtes nicht rauchen-

*) *Jahrb.* der Ch. u. Ph. 1830. III. 312 ff.

der concentrirter Schwefelsäure und lasse das Ganze einige Stunden in gegenseitiger Berührung. Man verdünne hierauf die Mischung mit der 10 bis 12fachen Menge Wasser, entferne den gröſsten Theil der überschüssigen Säure durch Kalkmilch, doch so, daſs die Flüssigkeit immer noch merklich sauer reagirt, trenne sie durch Coliren und Auspressen von dem entstandenen Gyps, und digerire die Flüssigkeit mit einer verhältniſsmäſsigen Menge gewöhnlicher thierischer Kohle (Beinschwarz). Man filtrirt die Flüssigkeit abermals, fällt sie mit Kalkmilch in geringem Ueberschusse, sammelt den Niederschlag, trocknet und behandelt ihn in fein gepulvertem Zustande zu wiederholten Malen mit 80 procentigem Weingeiste, mit der Vorsicht, die alkoholische Flüssigkeit noch siedendheiſs zu filtriren, Falls man mit einer an Cinchonin reichen Lösung zu thun hat. Die farblose geistige Flüssigkeit wird nun im Wasserbade bis zu $\frac{2}{3}$ abdestillirt, der Rückstand durch 24 Stunden bei Seite gesetzt, hierauf die aufschwimmende Chinin haltige Flüssigkeit von dem herauskrystallisirten Cinchonin abgegossen, letzteres mit schwachem Weingeist ausgewaschen, gesammelt und getrocknet. Die Chinin haltigen Flüssigkeiten werden vermischt, mit Schwefelsäure gesättigt, eine verhältniſsmäſsige Menge Wasser zugesetzt, der Weingeist abdestillirt, und der Rückstand noch siedendheiſs durch Flieſspapier, worüber man eine Lage thierischer Kohle ausgebreitet hat, filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt das schwefelsaure Chinin in blendendweiſser Gestalt heraus.*)

*) Wird die unkrystallisirbare Mutterlauge, ohne alle vorgängige Behandlung, durch ein Alkali gefällt, so erhält

IV. *Prüfung der Chinarinden auf ihren Gehalt an Alkaloiden.*

Wiewohl in neuerer Zeit mehrere sehr praktische Verfahrungsarten zur Prüfung der Chinarinden auf ihren Gehalt an Alkaloiden beschrieben worden sind: so glaube ich doch, dafs folgendes Verfahren, den besten unter diesen noch an die Seite gesetzt werden könne. Es gründet sich dasselbe auf die Eigenschaft dieser Alkaloide mit dem Platinchlorid ein unauflösliches, wohl charakterisirtes Doppelsalz zu bilden, und kann in zwei verschiedenen Weisen ausgeführt werden.

1) Man nimmt eine ungefähr 12 Zoll lang, ½ Zoll weite und an beiden Seiden offene Glasröhre, überbindet das eine Ende mit etwas feinem Musselin, schüttet nun durch das offene Ende so viel thierische Kohle hinein, das sie eine 3 bis 4 Zoll hohe Säule bildet, bedeckt diese wiederum mit 60 Gr. feines Chinapulver, engt das Ganze durch behutsames Aufklopfen ein, und übergiefst es mit 8 bis 12 Drachmen destillirten Wassers, welchem 1 Drachme concentrirten Essigs zuge-

---

man eine weiche, harzähnliche Masse, von graulichweifser Farbe, welche bald hart und brüchig wird. Es ist diefs ein Gemenge von Chinchonin und Chinin mit einem harzigen, in Säuren auflöslichen Extractivstoffe, welcher die Krystallisation der Alkaloide hindert. *Sertuerner* sah diese Substanz als eigenthümlich an, und bezeichnete sie bekanntlich mit dem Namen Chinioidin; es ist einleuchtend, dafs man dieses vermeintliche Chinioidin auch in seine Bestandtheile zerlegen kann, wenn man es vorher in verdünnter Schwefelsäure löst, die Auflösung zur gehörigen Consistenz verdampft und dann auf obige Weise behandelt. Im Handel kommt hin und wieder unter dem Namen Chinioidin ein schmutzig dunkelbraunes, harziges, widerlich riechendes Extract vor, welches ein sehr verwerfliches, nur scheinbar billigeres Surrogat der reinen Alkaloide darbietet.

setzt worden ist. Man nimmt hierauf einen kleinen Kolben, in dessen Mündung die eben erwähnte Röhre auf eine bequeme Weise eingepaſst werden kann, bringt darin, durch Erhitzen über der Weingeistlampe, ½ Unze Wasser zum lebhaften Sieden, und befestigt schnell die Röhre mittelst eines durchbohrten Pfropfens und nasser Blase luftdicht darauf. So wie der Kolben erkaltet, wird auch der Wasserdampf verdichtet und die saure Flüssigkeit durch den äuſseren Luftdruck durch die Rinde und die Kohle hindurchgepreſst. Die Rinde wird auf diese Weise vollständig ausgezogen und die dunkel gefärbte Flüssigkeit beim Durchgange durch die Kohle vollständig entfärbt. Die also erhaltene Flüssigkeit, welche die Alkaloïde in Auflösung enthält, wird bis auf 1 Drachme verdampft, darauf wieder mit Wasser verdünnt, und abermals verdampft, damit alle überschüssige Essigsäure möglichst entfernt werde. Man zieht nun den Rückstand mit 1 Unze absoluten Alkohols aus, trennt die Auflösung durchs Filter von den ausgeschiedenen gummigen Stoffen, spült das Filter mit etwas Weingeist nach, und setzt nun zu der geistigen Lösung tropfenweise von einer verdünnten, möglichst neutralen Platinchloridlösung so lange hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht; man sammelt diesen sorgfältig auf einem kleinen Filter, trocknet und wägt ihn. Ein Gran dieses Niederschlages entspricht im lufttrockenen Zustand im Durchschnitt einem halben Gran von den Alkaloïden.

2) Man kocht *eine* Drachme fein gepülverte Chinarinde mit 1 Unze Wasser, welchem ½ Drachme concentrirten Essigs zugesetzt worden ist, einige Minuten hindurch; man seiht die Flüssigkeit durch und behan-

IV. *Prüfung der Chinarinden* … dieselbe Weise.

Wiewohl in ne… einen geringen
sche Verfahrungs… Falls er noch sehr
auf ihren Gehalt … verdampft ihn abermals,
sind: so glaub… Alkohol und thierischer
den besten un… wie im Vorhergehenden.
den könne. … Versuche mit drei verschiedenen
schaft dies… brauner, rother und Königschina-
auflöslich … und folgende Mengen des lufttrocke-
den, u… Platindoppelsalzes erhalten:
führt …

	Braune Rinde.	Rothe Rinde.	Königschinarinde.
1)	5,25	6,50	5,75
2)	5,20	6,75	5,70
3)	5,20	6,50	5,40

Diese Resultate stimmen so gut überein, als sich es nur von Versuchen der Art erwarten läfst.*)

V. *Untersuchung der Doppelsalze, welche Platinchlorid mit den China-Alkaloiden erzeugt.*

Die Bestimmung des Alkaloidgehaltes der Chinarinden aus dem Platindoppelsalze machte eine nähere Untersuchung der Beschaffenheit und Zusammensetzung dieser Verbindungen nothwendig. Ich werde im Nachfolgenden die Resultate der in dieser Beziehung angestellten Versuche mittheilen.

a. Chininhaltiges Platinsalz.

Das Chinin haltige Platinsalz erscheint im trocke-

*) Der Vorschlag von *Sérullas*, die Eigenschaft der Jodsäure, mit den Alkaloiden ein in Weingeist schwerlösliches saures Salz zu bilden, zu benützen, um die Gegenwart eines Alkaloids, und besonders eines der Chinaalkaloide, zu entdecken, ist in der Ausführung mit mancherlei Schwierigkeiten verbunden und dürfte vorläufig nur in qualitativer Beziehung Anwendung finden können, da wie *Sérullas* selbst erwähnt, die so erhaltenen Niederschläge eine sehr verschiedene Zusammensetzung haben können.

nen Zustand als ein krystallinisches Pulver von orangegelber Farbe, es ist in 120 Theilen kochenden und 1500 kalten Wassers löslich, die Auflösung röthet Lackmuspapier. Weingeist von 85 pC. nimmt in der Siedehitze kaum $\frac{1}{2000}$ davon auf, was sich auch beim Erkalten wieder ausscheidet. Im Porcellantiegel geglüht, haucht es zuerst Salzsäure aus, schwärzt sich dann unter Ausstofsung empyreumatischer Dämpfe, kommt darauf bald ins Glühen und fährt, auch nach Entfernung des Feuers, fort zu glühen bis zur vollständigen Zersetzung. Es bleibt reines metallisches Platin in äufserst lockerer Gestalt zurück, welches dem durch Glühen des Platinsalmiaks bereiteten Platinschwamme vollkommen ähnlich ist, gleich wie dieser das Wasserstoffgas entzündet und von Salpetersäure haltiger Salzsäure ohne Rückstand aufgelöst wird. Behufs der qualitativen Bestimmung der Bestandtheile des Chinin haltigen Platinsalzes, wurden folgende Versuche angestellt.

Zehn Gran vollkommen wasserleeres Chinin wurden in 1 Unze 80 procentigen Weingeists aufgelöst, die Auflösung mit verdünnter Salzsäure gesättigt, dann nach und nach möglichst neutrale Platinchloridlösung so lange tropfenweise zugesetzt, als noch ein Niederschlag entstand. Der Niederschlag wurde gesammelt, mit Alkohol ausgewaschen, im heifsen Wasserbade sorgfältig getrocknet, und als es nichts mehr an Gewicht verlor, gewogen. Es betrug 22,4 Gran. Diefs giebt für 100 Theile des Salzes 44,64 Chinin.

Fünf Gran des trockenen Salzes wurden in einem gewogenen Porcellantiegel bis zur vollständigen Zersetzung geglüht. Der Rückstand betrug 1,29 Gr., also für 100 Th. 25,80 Platin.

Eine gleiche Menge des Salzes wurde, mit trockenem kohlensauren Natrum innig gemengt, in einen Tiegel eingetragen, dann noch mit einer Lage desselben kohlensauren Salzes bedeckt, nach und nach bis zum Glühen erhitzt und ½ Stunde lang darin erhalten. Nach dem Erkalten wurde der Inhalt des Tiegels mit Salpetersäure haltigem Wasser ausgezogen, schwach übersättigt, und die filtrirte Auflösung mit salpetersaurem Silber gefällt. Das entstandene Silberchlorid wurde gesammelt, in einem gewogenen Platintiegel bis zum anfangenden Schmelzen erhitzt und endlich gewogen. Es betrug 5,75 Gran = 1,42 Chlor, also für 100 Th. 28,40 Chlor.

Die nächsten Resultate dieser Versuche ergeben demnach für die Zusammensetzung des Chinin haltigen Platinsalzes in 100 Th.

44,64	Chinin
25,80	Platin
28,40	Chlor
98,84.	

Nehmen wir nun an, dafs hier das Platin als Chlorid (Pt Ɇl²) und das Chinin als chlorwasserstoffsaures Salz enthalten sey, so ergeben sich die Verhältnisse:

54,78	chlorwasserstoffsaures Chinin
44,24	Platinchlorid
99,02*)	

oder

1 Aeq. chlorwasserstoffsaures Chinin . . =	2055,538 Chinin**) .	.	44,40	54,24
	455,129 Chlorwasserstoff		9,84	
1 — Platinchlorid (Pt Ɇl²) =	1233,260 Platin .	.	26,66	45,76
	885,300 Chlor .	.	19,10	
	4629,227		100	100.

*) Dieses Deficit von 0,98 rührt ohne Zweifel von einem Rückhalt an Wasser her, welches sehr schwer vollständig zu entfernen ist.

**) Dieser und der folgenden beim Cinchoninsalze vorkom-

b. Cinchonin haltiges Platinsalz.

Dieses Salz kommt im äufseren Ansehen mit dem vorhergehenden sehr nahe überein, die Farbe ist nur etwas blässer citrongelb. Es erfordert gegen 500 Th. heifsen Wassers zur Lösung und scheidet sich beim Erkalten nur zur Hälfte wieder heraus. Weingeist scheint nichts davon aufzunehmen. Im Feuer verhält es sich wie das Chininsalz.

Zehn Gran krystallisirten Cinchonins lieferten 23 Gr. im Wasserbade getrocknetes Salz.

Fünf Gran des Salzes hinterliefsen beim Glühen 1,34 Platin.

Eine gleiche Menge lieferte durch Behandlung mit kohlensaurem Natron und salpetersaurem Silber nach obiger Weise 5,92 Silberchlorid = 1,460 Chlor.

Diese Resultate auf 100 Theile des Salzes angewandt geben

43,48	Cinchonin
26,80	Platin
29,20	Chlor
99,48	

oder

54,47	chlorwasserstoffsaures Cinchonin
45,31	Platinchorid
99,78.	

Nach stöchiometrischen Verhältnissen:

1 Aeq. chlorwasserstoffsaures Cinchonin . . =	1942,051	Cinchonin .	43,01	53,09
	455,129	Chlorwasserstoff	10,08	
1 — Platinchlorid . =	1233,260	Platin . .	27,31	46,91
	885,300	Chlor . .	19,60	
	4515,749.			100,00.

---

menden Berechnung sind die Zahlen zum Grunde gelegt, welche sich aus der neuesten trefflichen Analyse dieser Alkaloide durch Herrn Professor *Liebig* ergeben haben (*Poggendorff's* Ann. 1831. 1. S. 26).

Vanadium.

1. *Ueber das Vanadium, ein neues Metall, aufgefunden in Stangeneisen, welches aus Erzen von Taberg in Småland dargestellt worden,*

von

N. G. Sefström. *)

§. 1.

Ueber dessen Auffindung.

Vor mehreren Jahren hat der Bergmeister *Rinman* eine Methode zur leichten Auffindung, ob ein Eisen kaltbrüchig sey, angegeben, die sich auf den Umstand gründet, daſs dergleichen Eisen beim Aetzen mit Salzsäure ein schwarzes Pulver liefert, wie solches in den *Jern-Kontorets Annaler* für 1825 S. 155 beschrieben ist. Bei einer Gelegenheit, wo ich nicht kaltbrüchigen Eisens bedurfte, und zu dem Ende Eisen von Eckersholm, welches aus Taberger Erzen dargestellt wird, nahm, und nach *Rinman's* Methode untersuchte, gab dasselbe, zu meiner Verwunderung, Reaction auf Kaltbrüchigkeit. Und doch war dieses Eisen, bis vor Bergrath *Rinman's* Zeit hinauf, allezeit als eines der weichsten und zähesten bekannt, die im Lande zu finden.

Die Zeit gestattete mir damals nicht, dieses Verhalten näher zu untersuchen, aber im vergangenen

*) Aus den *Kongl. Vetenskaps Academiens Handlingar för år* 1830. S. 255—261 übersetzt von *Schweigger-Seidel.*

April (1830) nahm ich die Versuche wieder vor, um zu sehen, ob das schwarze Pulver Phosphor enthalte, oder ob es von irgend einer andern Substanz herrühre. Ich löste damals eine beträchtliche Quantität Eckersholmer Eisen und untersuchte die kleine Menge schwarzen Pulvers, welche dabei erhalten wurde. Bei dieser Auflösung bot sich der merkwürdige Umstand dar, dafs gewisse Theile des Eisens, insonderheit diejenigen, welche das schwarze Pulver hinterliefsen, sich schneller lösten, als die übrigen, und dafs in solcher Weise mitten in den Stangen liegende Adern sich so schnell auflösten, dafs sie der Länge nach ausgehöhlt wurden.

Bei Untersuchung dieses schwarzen Pulvers fand sich darin *Kieselerde*, *Eisen*, *Thonerde*, *Kalkerde*, *Kupfer*, *Kobalt* und ein Körper, der in gewissen Hinsichten dem *Chrom* glich, in anderen dem *Uran*. In welchem Verhältnifs er vorkomme, konnte nicht bestimmt werden, indem die ganze Quantität des schwarzen Pulvers, welche erhalten worden, *zwei Decigramme* nicht überstieg, wovon die Kieselerde noch mehr als die Hälfte ausmachte.

Nach einigen wenigen Versuchen wurde leicht entdeckt, dafs jener Körper kein Chrom war, und die nachfolgende Vergleichung hat eben so gezeigt, dafs er kein Uran war. Es wurden nämlich die höheren Oxydationsstufen mit einander verglichen; die des neuen Körpers enthielt aber auch einige Antheile eines niederen Oxydes.

Reactionen des Urans	und des neuen Körpers.
	Lösung in Salzsäure.
Rein gelb.	Pomeranzengelb.
	Mit kaustischem Ammoniak.
Gelber Niederschlag, insonderheit beim Erwärmen.	Kein Niederschlag; auch mit Ammoniak im Ueberschufs blieb die Lösung farblos.
	Mit kohlensaurem Ammoniak im Ueberschufs.
Gefällt beim Kochen.	Nicht gefällt.
	Mit Hydrothion-Ammoniak im Ueberschufs.
Dunkeler unlöslicher Niederschlag.	Kein Niederschlag, oder ein solcher, der auf der Stelle sich wieder auflöste.
	Mit Blutlauge.
Brauner Niederschlag.	Grüner Niederschlag.
	Vor dem Löthrohre.
	Mit Borax und nur geringem Zusatz vom Oxyde.
Das gelbe Glas kann farblos geblasen werden, aber nicht das grüne.	Das grüne Glas konnte farblos geblasen werden, aber nicht das gelbe.
	Mit Soda auf Platinblech.
Löst sich nicht darin; wird ziegelroth im Oxydationsfeuer, dunkelgrün im Reductionsfeuer.	Löste sich mit höchst schwacher grüner Farbe im Oxydationsfeuer, im gut unterhaltenen Reductionsfeuer blieben einige braune Flecke ungelöst.

Diese Reactionen wurden späterhin, im Monat Mai, im Laboratorium des Herrn Professor *Berzelius* bestätigt, wo der neue Körper durch Wasserstoffgas reducirt und zugleich entschieden wurde, dafs er eine niedrigere Oxydationsstufe besitze, die mit Säuren blaugrüne Lösungen giebt und auch in Alkalien löslich ist. Weitere Versuche konnten damals anderer Geschäfte wegen nicht angestellt werden; auch war nun der kleine Vorrath, welcher nicht *zwei Centigramme* betrug, gänzlich erschöpft.

Im Herbste nahm ich in Fahlun die Versuche wieder auf, und setzte sie nachher Ende Decembers

und Anfangs Januars (1831) in Stockholm bei Herrn Professor *Berzelius* fort. Hier wurde das neue Metall zuerst aus Stangeneisen ausgezogen; aber da die Ausbeute aus mehreren Pfunden aufgelösten Eisens höchst geringe war, und die von seinen Eigenschaften erlangten Kenntnisse darauf hinwiesen, es in den Stangeneisenschlacken aufzusuchen, so wurden solche angeschaft, und lieferten das Metall in zur Untersuchung hinreichender Menge.

§. 2.

N a m e.

Da dieser gleichgültig war, so wurde am liebsten ein solcher gewählt, dessen Anfangsbuchstabe noch nicht vorkommt unter denen der übrigen Namen der bis jetzt bekannten einfachen Körper; es wurde defshalb *Vanadin*, lateinisch *Vanadium* benannt, nach *Vanadis*, einem Beinamen der *Freija*, der vornehmsten Göttin in der gothischen Mythologie. *)

§. 3.

Darstellung.

Unter den verschiedenen Methoden, welche zur Darstellung des reinen Vanadins versucht wurden, ist folgende als die zweckmäfsigste befunden worden.

Stangeneisenschlacken werden zuvörderst so fein als möglich zerrieben, um sie durch ein gewöhnliches Pferdehaar-Sieb schlagen zu können. Feiner kann man sie in ihrem gewöhnlichen Zustande nicht erhalten, indem die darin vorhandenen Eisenkörner das

*) Auch die vielen besonders schönen Farben, welche es seinen Auflösungen mittheilt, gab Veranlassung, dieses Metall nach der Göttin der Schönheit in der skandinavischen Mythologie, *Vanadis*, zu benennen. (Vgl. Berzelius in *Geiger's* Magazin März 1831. S. 250.) Schw.-Sdl.

Pulvern hindern. Um dieses Hindernifs zu beseitigen, befeuchtet man das durchgeschlagene Pulver in einer Porcellanschale mit Wasser, setzt hierauf so viel rauchende Salpetersäure hinzu, als man zur Oxydation der Eisenkörner für nöthig erachtet, stellt die Masse dann auf eine Kapelle und rührt sie unaufhörlich um, bis die Säure aufgehört hat zu wirken. Dann ist die Masse auch beinahe trocken. Hierauf wird sie in einer eisernen Pfanne geglüht, äufserst fein pulverisirt, geschlämmt, auf ein Filter gebracht und getrocknet.

Auf 3 Theile geschlämmter Schlacken nimmt man sodann 2 Theile Salpeter und 1 Theil zerfallenes kohlensaures Natron, pulverisirt alle diese Ingredienzen und schlägt sie zusammen dreimal durch ein Sieb, damit sie recht innig gemischt werden. Dann wird die ganze Masse in eine gufseiserne Pfanne mit Deckel gebracht, und 4 Stunden lang in einem so starken Glühen erhalten, als die Pfanne, ohne zu schmelzen, erträgt. Anstatt des Glühens in einem eisernen Gefäfse würde das Brennen in einem eisernen Calcinirofen vortheilhaft seyn; aber mit so kleinen Quantitäten, wie ich arbeitete, mit 2 Pfd. geschlämmter Schlacken auf einmal, habe ich es nicht ins Werk gesetzt. Wenn das Brennen gut von Statten gegangen ist, so hat sich die Masse zu einem festen Klumpen zusammengezogen, der im Bruche dicht und homogen ist.

Diese Masse wird sodann ganz fein pulverisirt, mit Wasser übergossen, am besten in einem silbernen Gefäfs, und mehrmals ausgekocht. Die abfiltrirten Lösungen werden vermischt und so genau als möglich mit Salpetersäure gesättigt, aus welcher man durch Kochen *alle* salpeterige Säure zuvor verjagt hat, indem diese

sonst auf Kosten der Vanadinsäure sich oxydiren und letztere zum Oxyd reduciren würde, welches daraus niederfällt. Was außerdem niederfällt, besteht zum größten Theil aus Kieselerde, welche durch Filtriren abgeschieden wird. Sollte ja etwas Vanadinsäure mit ausgefällt worden seyn, welches man an der Ziegelfarbe des Niederschlages auf dem Filter erkennt: so übergießt man ihn ein paar Mal mit kaustischem Ammoniak und kocht ihn sodann mit Wasser.

Aus der durchgegangenen Lösung wird sodann, nachdem sie noch einmal neutralisirt worden, die Vanadinsäure mit Bleizucker oder salpetersaurem Bleioxyde niedergeschlagen. Der erhaltene Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt und gewaschen, sodann ausgepreßt, mit concentrirter Salzsäure übergossen und ein paar Stunden lang von Zeit zu Zeit damit recht gut umgerührt; hierauf wird Alkohol hinzugesetzt und das Gemeng einige Stunden lang in eine den Siedpunct beinah erreichende Temperatur hingestellt. Die blaue, mit Bleioxyd, Kieselerde, Zirkonerde und Phosphorsäure verunreinigte Vanadinchlorür-Lösung wird in einer Retorte verdunstet, in Wasser gelöst und mit Salpetersäure versetzt, um das Vanadinoxyd zur Säure zu oxydiren, die sodann mit kohlensaurem Kali gesättigt und damit eingedampft wird. Die erhaltene Salzmasse bringt man sodann in einen Platintiegel und glüht sie darin bis sie vollkommen schmilzt und ohne Gasentwickelung in Fluß geräth. Hierauf wird sie in warmem Wasser gelöst, filtrirt und so weit verdampft, daß man eine ziemlich concentrirte Lösung erhält, in welche man ein Stück Salmiak hineinlegt. In dem Maß, als dieses sich löst, bildet sich vanadinsaures Am-

moniak, welches sich niederschlägt, auf einem Filter gesammelt und mit wässeriger Salmiaklösung gewaschen bis das phosphorsaure Ammoniak entfernt worden; hierauf wird der Salmiak mit Weingeist hinweggewaschen. Durch Lösen in kochendem Wasser und Umkrystallisiren wird das Salz gereinigt und giebt dann beim Erhitzen an freier Luft *Vanadinsäure*; wenn es aber in einer Atmosphäre von Kohlensäure erhitzt wird, liefert es *Vanadinoxyd*.

Die weitere Untersuchung hat Herr Professor *Berzelius* unternommen fortzusetzen und zu vollenden, wobei die Wissenschaft eben so sehr gewinnt, als die Geschäfte, welche meine Dienstpflicht erheischen.

Hier mag nur noch erwähnt werden, daſs *Chrom*, *Molybdän* und *Wolfram* diejenigen Körper sind, mit welchen das Vanadin einigermaſsen verwechselt werden könnte.

Das *Chrom* hat die gröſste Aehnlichkeit damit. Beide färben die Glasflüsse vor dem Löthrohre grün mit derselben Farbenschattirung, und beide liefern eine rothe Säure, deren Salze gelb gefärbt sind und, in aufgelöstem Zustande mit einer Säure versetzt, tief roth gefärbte Flüssigkeiten geben. Aber sie sind wesentlich dadurch verschieden, daſs die Chromsäure haltige Flüssigkeit ihre Farbe behält beim Abdunsten, die Vanadinsäure haltige aber beim Erwärmen entweder farblos wird, oder die Säure in Form einer dunkelrothen pulverigen Substanz absetzt. Das Chromoxyd ist grün, in Alkalien unlöslich, wird beim Brennen dunkelgrün bis schwarz, oxydirt sich dabei nicht, löst sich im Wasser gar nicht und träge in Säuren. Das Vanadin liefert ebenfalls ein grünes Oxyd, aber dieses

ist löslich im Wasser und in Alkalien und oxydirt sich beim Glühen, wobei es schmilzt, und diese geschmolzene Masse ist löslich im Wasser. Chromsäure verliert beim Glühen einen Theil ihres Sauerstoffs und verwandelt sich in Oxyd; Vanadinsäure schmilzt zu einer dunkel orangenrothen Flüssigkeit, welche erst in einer viel höheren Temperatur theilweis ihren Sauerstoff verliert.

Mit *Molybdän* hat es keine andere Aehnlichkeit, als die blaue Farbe gewisser Verbindungen; aber diese unterscheiden sich leicht dadurch von den blauen Molybdän-Verbindungen, daſs jene mit Kali, in kleinen Portionen auf einmal, versetzt, ihre blaue Farbe verlieren, indem rothes Molybdänoxyd-Hydrat aus einer farblosen Flüssigkeit niederfällt, da hingegen aus den blauen Vanadinsalzen durch Alkali ein braunes oder graues Oxyd gefällt wird, während die überstehende Flüssigkeit, bei vorherrschendem Alkali, nach Umständen, braun, blau oder grün gefärbt bleibt.

Mit *Wolfram* ist die Aehnlichkeit noch geringer. Die blauen Verbindungen desselben haben keine Beständigkeit, das Oxyd desselben verbindet sich nicht mit Säuren, die Säure desselben ist blaſs gelb und deren Salze mit alkalischer Base sind sämmtlich farblos.

---

2. *Ueber das Vanadin und dessen Eigenschaften,*

von

J. Berzelius. *)

Das Metall, welches vor Kurzem vom Professor *Sefström*, bei Untersuchung von Stangeneisen, das von

*) Aus einem schwedischen Schriftchen: Om *Vanadin* och *dess egenskaper;* af *J. Berzelius* (Tillhör K. V. A.

den Gruben zu *Taberg* in *Småland* bezogen worden, entdeckt wurde, hat man, seit *Sefström's* Abhandlung im vorigen Jahrgange der Verhandlungen der Königlichen Akademie ausgegeben worden, neuerdings auch in einem Minerale von *Zimapan* in Mexiko gefunden, welches bisher für chromsaures Blei angesehen wurde. Dieses Mineral wurde um das Jahr 1801 von *Del Rio* untersucht, der ein neues Metall darin gefunden zu haben glaubte, welches er *Erythronium* nannte; nachher aber wurde es von *Collet Descotils* analysirt, und dieser erklärte das Erythronium für nichts Anderes als Chrom.*) *Del Rio* betrachtete sich als durch eine höhere wissenschaftliche Autorität eines Mifsgriffs überwiesen, und das Metall blieb unentdeckt, bis es *Sefström* glückte, dasselbe in eben so unerwarteter als merkwürdiger Weise aufzufinden.**) Die Entdeckung, dafs jenes Mineral von Zimapan *Vanadinsäure* und nicht Chromsäure enthalte, ist das Werk des Professors *Wöhler* in Berlin.***)

Handl. 1831) *Stockholm*, tryck thos *P. A. Norstedt* & Söner 1831 (65 S. 8.), welches er der Güte des berühmten Herrn Verfassers verdankt, übersetzt von *Schweigger-Seidel*.

*) *Gehlen's* Neues allgemeines Journal für Chemie II. 695 u. V. 123.

**) In einer Uebersetzung meiner Abhandlung über die Veränderungen in dem chemischen Mineralsysteme, die in Folge der Eigenschaft isomorpher Körper, sich einander wechselseitig zu ersetzen, nothwendig geworden, in den *Verhandlungen der Königl. Akademie* Jahrg. 1824. S. 112ff., welche *Del Rio* im J. 1827 in Mexiko unter dem Titel herausgab: *Nuevo Sistema Mineral del Señor Bercelio*, hat *Del Rio* mehrere Noten und Anmerkungen beigefügt, und unter diesen auch eine zum chromsauren Blei von Zimapan gehörige, welches er für ein basisches Salz, *suchromato*, erklärt, indem es blos halb so viel Chromsäure enthalte als das siberische.

***) Auch andere Arten der sogenannten Grün- und Braunblei-

Es bleibt nun noch übrig zu bestimmen, in welcher Form und Menge das Vanadin in den Eisenerzen Tabergs vorkomme.

Sefström hat in seiner Abhandlung*) so ausführlich beschrieben, wie die Vanadinsäure aus den Frischschlacken von dem Taberger Roheisen zu gewinnen, desgleichen welche Vorsichtsmafsregeln beobachtet werden müssen, um die Vanadinsäure frei zu erhalten von Thonerde, Zirkonerde und Phosphorsäure, die ihr sehr hartnäckig anhangen, dafs ich in dieser Beziehung auf seine Abhandlung verweisen kann. Aber noch hartnäckiger als jene Körper hält die Vanadinsäure beträchtliche Mengen von Kieselerde zurück, welche, in Verbindung damit, in Säuren und Alkalien löslich ist, und, da sie bisweilen unter deren Mitwirkung abgeschieden wird, sich in demselben Löslichkeitszustande beim Auswaschen befindet, wie die durch Wasser aus dem Kieselfluoride gefällte Kieselerde. Es giebt keine andere Methode, die Kieselerde vollkommen abzuscheiden, als die Vanadinsäure in concentrirter Schwefelsäure zu lösen, Fluorwasserstoffsäure bis zur Lösung zuzusetzen und diese zuerst mit der Kieselerde, sodann in noch höherer Temperatur die Schwefelsäure selbst wieder zu verdampfen.

I. *Vanadin in reducirter Form.*

Wenn man versucht die Vanadinsäure in einem Kohlentiegel unter einer Esse mit acht Zügen**) (nach

erze, in denen man bisher Chrom annahm, dürften vielleicht Vanadin enthalten. (Jahrb. XXII. 188 ff.) *Schw.-Sdl.*

*) *Kongl. Vetenskaps-Acad. Handl.* 1830. S. 255 ff. (Die vorstehende Abhandlung.)

**) *Poggendorff's* Ann. XV. 612 ff.

Sefström) zu reduciren, so tritt dabei ganz dasselbe wie beim Titan und Tantal ein; man erhält eine schwach zusammengesinterte, aber nicht geschmolzene Masse, deren äuſserste Oberfläche eine geringe Menge reducirten Vanadins enthält, während dieselbe im Innern aus einem Oxyde besteht. — Vollständiger geschieht die Reduction, wenn man geschmolzene Vanadinsäure und Kalium in Stücken von gleicher Gröſse, letztere aber in gröſserer Anzahl in einem Porcellantiegel übereinander schichtet, auf den Tiegel einen Deckel befestigt, und die oberen Schichten auf einer Weingeistlampe erhitzt. Die Reduction geht beinah im Augenblick und mit vieler Heftigkeit vor sich. Nachdem der Tiegel erkaltet ist, wirft man ihn auf einmal in ein Glas mit Wasser, wobei das überschüssige Kalium oxydirt wird, während das Vanadin in Form eines schwarzen, schweren Pulvers zurückbleibt. Aber dieses Pulver giebt eben so wenig einen richtigen Begriff von dem Ansehen des Vanadins in zusammenhangender Form, als das durch ein Eisenoxydulsalz gefällte Gold von dem Ansehen des geschmolzenen oder geschmiedeten Goldes. Dieses Pulver sieht im Sonnenlichte glänzend aus, nimmt unter starkem Druck einen metallischen Strich an, und sieht dann wie Graphit aus. Es entzündet sich beim anfangenden Glühen und brennt, jedoch ohne groſse Lebhaftigkeit, mit Hinterlassung eines schwarzen ungeschmolzenen Oxydes. Es ist ein Leiter der Elektricität und mit Zink combinirt stark elektronegativ.

Bekanntlich hat *Heinrich Rose* entdeckt, daſs das Titan mit Leichtigkeit reducirt wird, wenn man Chlortitan mit trockenem Ammoniak sättigt und das in die-

ser Weise erzeugte Salz erhitzt, wobei ein Theil des Titans in reducirtem Zustande zurückbleibt, während ein anderer Theil des Salzes sublimirt. *Liebig* hat seitdem gefunden, daſs das Titan vollständig reducirt wird, wenn man Ammoniakgas mit den Dämpfen des Titanchlorid-Ammoniaks durch eine glühende Glasröhre hindurchleitet.*) Dieſs versuchte ich beim Vanadin anzuwenden, und es glückte über alle meine Erwartung. Vanadinchlorid, dessen Bereitung ich weiter unten beschreiben werde, ward in eine an einer Stelle zu einer Kugel ausgeblasene Barometerröhre eingebracht und trockenes Ammoniakgas hineingeleitet; das Gas wurde mit solcher Begier absorbirt, daſs die Masse heiſs, und das Chlorid, welches flüssig war, zuletzt in ein weiſses Salz verwandelt wurde. Unter fortgesetztem Durchströmen des Ammoniakgases wurde nun der von der Kugel abwärts gehende Theil der Röhre mittelst einer *Argand*'schen Weingeistlampe bis zum Glühen erhitzt, und hernach ebenso die Kugel mit einer einfachen Weingeistlampe. Die Reduction begann auf der Stelle und blos Salmiakdampf ging durch die glühende Röhre hindurch, in welcher sich, bevor der Dampf die glühende Stelle erreichte, ein dünner Metallspiegel anlegte, der im reflectirten Lichte polirtem Stahle glich, aber halbdurchsichtig erschien, indem die Schichten äuſserst dünn waren. Der Grund der Kugel spiegelte nicht in derselben Weise; als aber die obere Hälfte derselben abgeschnitten wurde, fand man das Vanadium im Innern reducirt mit einer nicht allerwärts silberweiſsen Farbe und vielem, jedoch etwas ungleichen Glanze. In der Mitte lag ein wenig schwar-

*) Vgl. Neues Jahrb. d. Ch. u. Ph. B. II. S. 219.

zes Pulver, welches deutlich oxydirt war, und von nicht vollkommenem Ausschlusse der atmosphärischen Luft oder von Feuchtigkeit hergerührt haben mufste. Das Vanadin ist in diesem Zustande dem Molybdän ähnlich, mit welchem Metall es auch gröfsere Verwandtschaft besitzt, als mit irgend einem andern. Es ist vollkommen unhämmerbar und zerfällt in Pulver, wenn man versucht es vom Glase loszumachen. Es oxydirt sich weder an der Luft noch im Wasser, aber verliert beim Liegen allmälig an Glanz und erhält einen röthlichen Schimmer. In kochender Schwefelsäure, in Chlor- oder Fluorwasserstoffsäure löst es sich nicht, aber wohl in Salpetersäure und im Königsscheidewasser, und diese Lösung ist schön dunkelblau. Vom kaustischen Kali wird es auch beim Kochen nicht gelöst, und das kohlensaure Kali beim Glühen davon nicht zersetzt, wie vom Kiesel und Zirkonium. Es ist mir nicht geglückt, dasselbe durch Zink auf nassem Wege zu reduciren, weder aus sauren noch alkalischen Lösungsmitteln.

Ich habe das Metall weder in passender Form noch in hinreichender Menge gehabt, um das eigenthümliche Gewicht desselben zu bestimmen.

II. *Verbindungen des Vanadins mit Sauerstoff.*

Das Vanadin hat drei verschiedene Oxydationsstufen, ein Suboxyd, ein Oxyd und eine Säure. Zwischen den beiden letztgenannten finden sich scheinbare Oxydationsstufen, die aber gleichwohl nichts Anderes sind als Verbindungen dieser beiden Oxyde in verschiedenen Verhältnissen gegen einander.

1. *Suboxyd.* — Dieses erhält man durch Reduction der Vanadinsäure mittelst Wasserstoffgases in der

Glühhitze. Die Reduction geht auch in niedrigerer Temperatur als Glühhitze, dann aber viel langsamer, vor sich. Am schönsten erhält man das Suboxyd, wenn man zur Reduction geschmolzene Vanadinsäure in Stücken nimmt. Das gebildete Suboxyd behält dabei die krystallinische Textur der Säure, wird aber schwarz und schimmert mit halb metallischem Glanze. Ich habe versucht die Reduction der Vanadinsäure durch Wasserstoffgas in Porcellanröhren zu bewerkstelligen, die ich bis ans Ende auf das stärkste erhitzte, so stark es nur irgend in einem guten Windofen geschehen konnte; aber der Rückstand war nichts Anderes als Suboxyd, und hatte nicht mehr verloren, als bei Reduction in einer Glaskugel über der Weingeistlampe. — Wenn man in einen Kohlentiegel eine große Höhlung bohrt, Vanadinsäure in großen Stücken hineinlegt, und dann bis zum Glühen damit erhitzt, so fließt die Säure beim Schmelzen nieder in die glühende Kohle, die man nachher bedeckt findet mit einer dunkelgrauen halbmetallischen, ein wenig krystallinischen Masse, welche indeſs nicht eine Spur von dem Zusammenpacken der Schlacken angenommen hat und sich leicht zu einem feinen schwarzen Pulver zerreiben läſst. Dieses ist ebenfalls nichts Anderes als Suboxyd. Dieser Körper besitzt eine für ein Oxyd ungewöhnliche Eigenschaft; er ist nämlich ein guter Leiter der Elektricität und gegen Zink ein stärkerer negativer Elektromotor, als Kupfer, Silber oder Gold. Dazu ist indeſs erforderlich, daſs es in zusammenhangenden Massen angewandt werde. Erhitzt entzündet es sich und brennt wie Zunder, mit Hinterlassung eines schwarzen Oxydes. Es ist unschmelzbar selbst bei einstündigem Aussetzen

einer achtzügigen Esse. Läſst man es einige Zeit an der Luft stehen, so fängt es an sich zu oxydiren, jedoch ohne daſs man etwas davon gewahr wird; wenn man es aber in Wasser legt, so sieht man dieses davon grün gefärbt werden, und zwar um so schneller, je niedriger die Temperatur war, in welcher es reducirt worden. Eben erst reducirtes Suboxyd färbt das Wasser zwar nicht auf der Stelle, wenn es hineingeworfen wird, läſst man es aber einige Stunden lang damit an der Luft stehen, so sieht man das Wasser nach und nach ringsumher grün werden, während jenes sich mit dem Sauerstoffe der vom Wasser aufgelösten Luft verbindet. Es ist weder in Säuren, noch in Alkalien löslich, läſst man es aber ein wenig darin liegen, so bildet sich eine Verbindung des Vanadiumoxydes mit Säuren oder Alkalien aus demselben Grunde, welcher macht, daſs das Wasser davon gefärbt wird. Von den Säuren wird es nicht einmal beim Kochen gelöst, auſser von Salpetersäure, welche es, unter Entwickelung von Stickstoffoxydgas mit blauer Farbe löst.

2. *Vanadinoxyd.* — Dieses Oxyd läſst sich nicht in ähnlicher Weise rein erhalten, wie das Molybdänoxyd, durch Erhitzen von vanadinsaurem Ammoniak, indem dieses ein Gemenge von allen 3 Oxyden liefert. Auf trockenem Weg erhält man es am Besten, wenn man 10 Theile Suboxyd mit 12 Th. Vanadinsäure recht gut zusammenmischt und bis zum starken Glühen erhitzt, in einem Gefäſse, welches der Mischung keine Gelegenheit verstattet, sich höher zu oxydiren. Das erhaltene Oxyd ist schwarz, erdig, und bildet einen zusammenhangenden Klumpen, indem die Vanadinsäure schmilzt, bevor sie zersetzt wird; das Oxyd aber

läſst sich nicht schmelzen in den Temperaturen, welchen das Glas widersteht. Auf nassem Wege stellt man das Oxydhydrat dar durch Auflösen eines Vanadinoxydsalzes, am besten des schwefelsauren, und Fällung desselben mit kohlensaurem Natron, welches in einem ganz geringen Ueberschusse zugesetzt wird. Um Einmengung von Vanadinsäure zu verhüten, ist es nöthig, vor dem Fällen ein wenig Schwefelwasserstoffgas in die Lösung des Oxydsalzes einzuleiten, und dieses sodann durch gelindes Erwärmen wieder daraus zu verjagen. Eben so kann man auch ganz wenig Zucker in der Flüssigkeit auflösen und diese Lösung erhitzen, welche dann jedoch überschüssige Säure enthalten muſs. Das Hydrat fällt in Form einer grauweiſsen, leichten, langsam zu Boden sinkenden Masse nieder und die überstehende Flüssigkeit ist farblos. Wenn sie noch blau ist, so ist das Salz nicht vollständig ausgefällt; ist sie hingegen braun, so hält sie kohlensaures Natron im Ueberschusse, welches ein wenig Hydrat auflöst; und wenn sie grün ist, so war das Salz nicht frei von Vanadinsäure. Den Niederschlag wäscht man auf dem Filter aus, wobei er aber nicht mit Luft in Berührung kommen darf, indem er dann augenblicklich braun und hernach grün wird. Aber vermittelst des Auswaschapparates, den ich vor einiger Zeit beschrieben habe,*) und wenn der Trichter immer voll Wasser erhalten wird, läſst es sich auswaschen, ohne höher dabei oxydirt zu werden. Man hält sodann das obere Oxyd im Trichter fortwährend naſs, preſst den Niederschlag zuerst zwischen Flieſspapier mit gehöriger Vorsicht und trocknet es auf demselben im luftleeren Raume.

*) Vgl. *Poggendorff's* Ann. B. XVIII. S. 408 ff.

Wenn man aller Oxydation gut ausweicht, so behält es seine weifsgraue Farbe auch nach dem Trocknen; aufserdem hat diese angefangen ein wenig ins Braune zu ziehen. Eben so unwillkürlich geschieht diefs bei dem trockenen Oxyde, wenn man es einige Stunden in einem lufthaltigen Gefäfs aufbewahrt. Im Hydratzustand enthält es fast jederzeit etwas Kohlensäure, aber nur eine Spur, welche unwesentlich zu seyn scheint, und bei Auflösung derselben bemerkt man keine Gasentwickelung, aufser nur dann und wann eine aufsteigende Blase von Kohlensäure; bisweilen zeigen sich auch diese nirgends. Erhitzt man das Hydrat in einem luftleeren Raume, so giebt es Wasser aus und wird schwarz, wie das auf trockenem Wege dargestellte Oxyd. Wird es dann auf befeuchtetes, schwach geröthetes Lackmuspapier gelegt, so wird dasselbe weder gebläuet, zum Beweise, dafs kein Alkali beim Fällen mit niedergeschlagen worden ist, noch stärker geröthet; letzteres zeigt sich jedoch binnen einigen Stunden, rührt aber dann von einer höheren Oxydation her, wobei sich Vanadinsäure bildet.

Das Vanadinoxyd vereinigt sich sowohl mit Basen, als mit Säuren. Mit ersteren liefert es Vanadinoxydsalze, deren Auflösung im Wasser blau ist. Vanadinoxydhydrat löst sich leichter in Säuren, als das geglühete Oxyd, welches zwar langsamer, aber doch vollständig von denselben aufgenommen wird. Mit Basen giebt das Vanadinoxyd Salze, welche vanadinigsaure genannt werden können. Von den kohlensauren Alkalien wird es mit brauner Farbe aufgelöst; diese Auflösung ist ein Gemisch von doppeltkohlensauren und vanadinigsauren Alkalien. Auch von den

doppeltkohlensauren Alkalien wird es gelöst; diese Auflösung ist aber blafsblau gefärbt und scheint ein Doppelsalz von neutralem kohlensauren Alkali mit kohlensaurem Vanadinoxyd zu seyn.

3. *Vanadinsäure.* — Man erhält dieselbe durch gelindes Erhitzen des vanadinsauren Ammoniaks, dessen Darstellung *Sefström's* Abhandlung enthält, in einem offenen Tiegel, unter von Zeit zu Zeit wiederholtem Umrühren, bis die ganze Masse dunkelroth erscheint. Die Temperatur ist dabei nicht bis zum Glühen zu treiben. Nach dem Abkühlen bildet die Vanadinsäure, dem ungleich fein zertheilten Zustande des Ammoniaksalzes gemäfs, ein ziegelrothes oder rostgelbes Pulver, und durch Reiben wird die Rostfarbe jederzeit um so heller, je feiner es zerrieben wird. Die Vanadinsäure schmilzt gerade beim Beginnen des Glühens, und kann stark geglüht werden, ohne durch die Temperatur allein zersetzt zu werden, wenn man sie nur vor dem Hinzukommen reducirender Körper bewahrt. Beim Erkalten gesteht sie zu einer krystallisirten Masse, welche, im eigentlichen Sinne des Wortes, nichts Anderes ist, als eine Zusammenhäufung in einander verwebter Krystalle, in welcher man hie und da Gruben findet, aus denen sehr regelmäfsige kleine Krystalle hervorschiefsen. Nicht gewohnt mit krystallographischen Untersuchungen umzugehen, mufs ich die Bestimmung ihrer Form Anderen überlassen. Während des Krystallisirens wird so viel Wärme frei, dafs die Masse, welche, bevor die Krystalle im Innern auszuschiefsen beginnen, so weit abgekühlt ist, dafs sie zu glühen aufgehört hat, aufs Neue ins Glühen kommt; und zwar beginnt dieses im

Umkreis, in Form eines glühenden Ringes, welcher langsam nach dem Mittelpuncte zu fortschreitet, wo das Glühen sich am längsten erhält. Die Masse zieht sich dabei sehr stark zusammen und löst sich nach dem Erkalten leicht vom Tiegel ab. Sie besitzt dann vielen Glanz, eine rothe, ins Orange ziehende Farbe und ist an dünnen Kanten durchscheinend gelb. Schmilzt man die Säure, bevor noch die Masse vollkommen oxydirt ist, so daſs sie noch Vanadinoxyd enthält: so krystallisirt dieses nicht etwa zuerst heraus, sondern im Erstarrungsmomente erheben sich Blumenkohl ähnliche Auswüchse in der Masse, und sie wird nach dem Erkalten schwarz. Nun löst sie sich nicht freiwillig los vom Tiegel, und dasselbe Verhalten tritt auch dann ein, wenn die Säure andere Metalloxyde enthält. Von einem sehr geringen Gehalte von Vanadinoxyd wird die Krystallisation nicht gehindert, aber die Farbe der erstarrten Masse ist dann dunkeler und zieht ins Violette.

Die Vanadinsäure leitet die Elektricität nicht; sie ist nicht flüchtig; sie ist geschmacklos, röthet aber das Lackmuspapier, wenn sie angefeuchtet darauf gelegt wird. Wenn man sie in Pulverform mit Wasser mischt, so schlämmt sie sich damit zu einer gelben Milch auf, die, gleich Lehmwasser, sehr lange Zeit zum Absetzen braucht. Die solchergestalt fein zertheilte Säure hat nach dem Trocknen eine schöne gelbe Farbe, ganz wie das Eisenoxydhydrat, welches sich auf metallischem Eisen bildet. Die geklärte Flüssigkeit hat eine reine gelbe Farbe, ist geschmacklos, röthet Lackmuspapier, und hinterläſst nach dem Verdampfen kein volles $\frac{1}{1000}$ ihres Gewichtes Vanadinsäure. Der gröſste Theil der Säure setzt sich in Form brauner Ringe auf dem Gefäſs

ab, in dem Maſse, wie die Oberfläche der Flüssigkeit niedersinkt, aber zuletzt bleiben einige kleine gelbe Krystalle zurück. Diese sind gleichwohl nicht reine Vanadinsäure, sondern enthalten eine Verbindung von Säure mit Vanadinoxyd, welche sich durch die reducirende Einwirkung des in der Luft schwebenden Staubes bildet, dessen Zutritt beim Verdampfen in freier Luft nicht verhindert werden kann. Diese Krystalle geben Wasser aus beim Glühen und werden grün. Sie sind viel leichtlöslicher im Wasser als die Vanadinsäure.

Uebrigens ist weder die beim Verdampfen abgesetzte nicht krystallisirte Säure, noch das gelbe feine Pulver, welches nach dem Aufschlämmen aus dem Wasser niederfällt, wasserhaltige Vanadinsäure, und sie verlieren nach vorherigem gelinden Trocknen nichts bei Glühen. Im Allgemeinen aber ist das auffallend, daſs der Vanadinsäure auf nassem Weg alle Geneigtheit zu krystallisiren mangelt, während diese auf trockenem Wege so ausgezeichnet hervortritt.

Die Vanadinsäure ist unlöslich im reinen Alkohol, löst sich aber in sehr geringer Menge im wasserhaltigen.

Sie reducirt sich leicht zum Oxyd auf nassem Wege, insbesondere wenn sie mit einer anderen Säure verbunden ist. Selbst salpeterige Säure oxydirt sich auf deren Kosten, so daſs, wenn man rothe rauchende Salpetersäure zu einer Auflösung von Vanadinsäure mischt, diese Flüssigkeit schnell blau wird. Uebrigens wird sie von sehr vielen Metallen, von schwefeliger, phosphoriger, Oxal-, Citron- und Weinsäure, von ver-

schiedenen Metalloxydulsalzen, von Zucker, Alkohol u. a. m. zum Oxyde zurückgeführt.

Die Vanadinsäure ist, gleich der Molybdän- und Wolframsäure, ein Basis gegen stärkere Säuren, und liefert mit denselben eine eigene Klasse von Salzen, die in der lateinischen Nomenklatur *Salia hypervanadica* genannt werden könnten. Sie löst sich deſshalb mehr oder minder leicht in Säuren. Die Auflösung derselben in Chlorwasserstoffsäure löst Gold und Platin auf. Mit den Basen giebt sie ebenfalls Salze in mehreren Sättigungsgraden, und der gröſsere Theil derselben ist mehr oder minder im Wasser löslich. Aus diesem Grunde kann sie auf nassem Wege nie rein erhalten werden, indem man, bei Versuchen dieselbe abzuscheiden, entweder ein basisches Salz derselben mit einer stärkeren Säure erhält, oder ein vanadinsaures Salz mit starkem Ueberschuſs einer vorhandenen Base.

Die Vanadinsäure verhält sich vor dem Löthrohr in folgender Weise: Für sich auf Kohle schmilzt sie und reducirt sich in der Berührungsfläche mit der Kohle, in welche dieser Theil eindringt und sich festsetzt, während der gröſste Theil auſsen bleibt, welcher nun Glanz und Farbe des Bleies besitzt und Vanadiumsuboxyd ist. Im Borax und phosphorsauren Ammoniak-Natron löst sie sich in der Oxydationsflamme mit gelber Farbe auf, die bei Reduction schön grün wird, wie vom Chrom; aber wenn die Perle stark gefärbt ist, so ist sie bräunlich, so lange sie noch heiſs ist, und die schöne grüne Färbung kommt nicht eher zum Vorschein, als nach dem Erkalten. Das sicherste Unterscheidungszeichen vom Chrom ist, daſs die Farbe im Oxydationsfeuer halb oder ganz hinweg geblasen wer-

den kann, je nach der verschiedenen Gröfse des Zusatzes. Mit kohlensaurem Natron zusammengeschmolzen geht sie ebenfalls in die Kohle. Auch wenn ein Ueberschufs von Vanadinsäure dazu gesetzt wird, läfst sie sich nicht in solcher Weise reduciren, dafs ein Erkennungszeichen daraus geschöpft werden könnte; es müfste denn das fein zertheilte Metall oder Suboxyd mit der Kohle abgeschlämmt werden.

4. *Verbindungen von Vanadinsäure und Vanadinoxyd.* — Gleich Molybdän und Wolfram liefert auch das Vanadin Verbindungen seines Oxydes mit der Säure, welche in Wasser löslich, und theils purpurfarbig, theils grün, theils orange gefärbt sind. Sie werden theils durch höhere Oxydation des Oxyds an der Luft, theils durch unmittelbare Vereinigung der Säure mit dem Oxyde, sowohl auf trockenem, als auf nassem Wege, gebildet.

a. *Purpurfarbiges Vanadinoxyd.* — Dieses bildet sich, wenn man Vanadinoxydhydrat in einem verschlossenen Gefäfse sich oxydiren läfst, und wenn diese Oxydation etwas beschränkt wird. Wenn man nachher Wasser aufgiefst, so erhält man eine schmutzig braungrüne Flüssigkeit, ein Gemisch dieses Oxydes mit dem Folgenden; und wenn man diese Flüssigkeit dann auf das Filtrum bringt, sammt dem Oxyde, und wenn die Flüssigkeit abgelaufen, immer neues Wasser in geringen Quantitäten aufgiefst: so erhält man zuletzt das purpurfarbige Oxyd allein gelöst. Die durchgehende Flüssigkeit hat dann eine schöne, aber dunkele Purpurfarbe. In einem verschlossenen und ganz gefüllten Gefäfse hält sie sich; aber die geringste Luftmenge, welche damit in Berührung gelassen wird, oxydirt sie hö-

her und wandelt deren Farbe in Grün und bei weiter fortgesetzter Wirkung endlich in Gelb um. Befeuchtet man das Oxyd nachher von Neuem, so färbt es sich endlich nicht mehr; aber man erhält wiederholt Färbung, wenn man die auf dem Filtrum befindliche Masse einige Stunden lang der Luft aussetzt und dann von Neuem mit Wasser übergiefst. Dieses purpurfarbige Oxyd scheint ein basisches vanadinsaures Vanadinoxyd zu seyn.

b. *Neutrales vanadinsaures Vanadinoxyd* oder *grünes Vanadinoxyd.* — Dieses wird sehr bequem auf nassem Weg in zwei verschiedenen Weisen gebildet. Entweder läfst man Vanadinoxydhydrat an freier Luft trocknen und digerirt es hierauf in einem verschlossenen, nicht zu geräumigen Gefäfse mit so viel Wasser, dafs das Gefäfs gerade davon angefüllt wird. Hierbei erhält man eine grüne Auflösung von solcher Concentration, dafs sie undurchsichtig erscheint. Diese wird abfiltrirt und im luftleeren Raume verdampft, wobei sie einen schwarzen, rissigen, nicht im mindesten krystallinischen Rückstand hinterläfst, welcher sich vollkommen wieder im Wasser löst. Das andere Verfahren besteht darin, dafs man die Lösung eines vollkommen neutralen Vanadinoxydsalzes mit der Lösung eines neutralen vanadinsauren Salzes vermischt. Man erhält dadurch einen grünen Niederschlag und die Flüssigkeit färbt sich dunkelgrün. Die Fällung entsteht defshalb, weil die Verbindung in einem salzsaltigen Wasser sehr schwer löslich ist, und der gröfste Theil des Aufgelösten läfst sich noch dadurch ausfällen, dafs man Salmiak in der Flüssigkeit auflöst. Eine bis zur Durchsichtigkeit verdünnte Auflösung dieser Verbindung in Wasser

besitzt eine sehr schöne grasgrüne Farbe. Im wasserfreien Alkohol ist diese Verbindung unlöslich, aber Alkohol von 0,86 färbt sich grün damit. Ein geringer Zusatz von Alkali macht die Farbe dieser grünen Verbindung etwas dunkeler, ohne sie zu zerstören; durch einen gröfsern Zusatz von Alkali entsteht ein brauner Niederschlag und die Flüssigkeit wird gelbbraun, bei Anwendung eines feuerfesten Alkalis, und farblos vom kaustischen Ammoniak. Diese Zersetzung geschieht aber nicht augenblicklich; kohlensaure Alkalien im Ueberschufs angewandt zersetzen die grüne Verbindung erst unter Mitwirkung von Wärme, wobei die Flüssigkeit braun wird. — Diese Verbindung ist schmelzbar; man erhält sie auch durch Zusammenschmelzen einer Mischung von 1 Th. Suboxyd mit 6 Th. Vanadinsäure. Die geschmolzene Masse ist grün und löst sich in Pulverform allmälig im Wasser zu einer undurchsichtigen grünen Flüssigkeit auf.

c. *Zweifach vanadinsaures Vanadinoxyd* entsteht, wenn ein neutrales Vanadinoxydsalz mit einen doppeltvanadinsaurem Alkali gefällt wird. Diese Verbindung verhält sich fast ebenso wie die vorhergehende; in starrer Form besitzt sie dieselbe Farbe, aber in aufgelöstem Zustande zieht sich die Farbe mehr ins Gelbgrüne; sie ist träger löslich im Wasser und wird vollständiger vom Salmiak gefällt.

d. *Orangefarbiges vanadinsaures Vanadinoxyd* entsteht, wenn die Auflösungen der vorigen mit Luft in Berührung stehen, wobei Sauerstoff absorbirt wird, und die Färbung nach und nach von grün in gelb und zuletzt in orangegelb übergeht. Ist die Lösung sehr verdünnt, so bildet sich Vanadinsäure; wenn sie mehr

als *ein* p. C. ihres Gewichtes aufgelöst enthält, so entsteht diese Verbindung, welche beim Verdunsten in gelinder Wärme eine geringe Menge krystallisirter Masse in schwach gelblich gefärbten Krystallen hinterläfst, die sich wieder mit Orangefarbe im Wasser lösen und beim Erhitzen unter Wasserentwickelung grün werden. *Ein* Theil dieser Verbindung kann in 22½ Th. Wasser aufgelöst erhalten werden. Sie ist sonach viel leichter löslich als die Vanadinsäure für sich.

III. *Atomgewicht des Vanadins und Zusammensetzung seiner Oxyde.*

Der einzige Versuch zur Bestimmung des Atomgewichtes des Vanadins, der zu einem hohen Grade von Schärfe gebracht werden kann, ist Reduction der Vanadinsäure zum Suboxyd vermittelst Glühens im Wasserstoffgase. Der einzige Umstand, welcher dabei zu einer grofsen Abweichung der Resultate führen kann, ist, wenn die Säure, welche zu diesem Versuche so angewandt werden mufs, wie man sie unmittelbar nach dem Schmelzen erhält, nicht völlig oxydirt wäre, was man indefs leicht an deren Farbe bemerkt; aber diesem ist doch leicht zuvorzukommen durch hinreichend anhaltendes Erhitzen der Säure, bevor man sie schmilzt. Ich habe folgende *vier* Versuche angestellt.

a. 0,9805 Grm. Vanadinsäure hinterliefsen mit Wasserstoffgas reducirt 0,811 Grm. Suboxyd.

b. 0,5375 Grm. auf Kohle reducirten Vanadinsuboxydes, von Wasserblei ähnlichem metallischen Glanz, in Salpetersäure gelöst, dann zur Trockne verdunstet, hinterliefsen 0,6499 geschmolzene Vanadinsäure.

c. 2,2585 Grm. Vanadinsäure hinterliefsen 1,869 Grm. Suboxyd nach Reduction mit Wasserstoffgase.

d. 1,4605 Grm. Vanadinsäure hinterliefsen bei derselben Behandlung 1,2075 Grm. Suboxyd. Der Versuch wurde in einer Porcellanröhre in sehr heftiger Hitze eines Windofens angestellt.

Werden diese Resultate, um sie miteinander vergleichen zu können, in der Weise berechnet, dafs man das Verhältnifs des fortgegangenen Sauerstoffes zu derselben gegebenen Menge Suboxydes bestimmt, so findet man, dafs 100 Th. Suboxyd vereinigt waren

in *a.* mit 20,901 Th. Sauerstoff
— *b.* — 20,916 — —
— *c.* — 20,840 — —
— *d.* — 20,952 — —

Davon ist die Mittelzahl 20,927. Der Sauerstoffgehalt des Suboxydes wurde in der Weise bestimmt, dafs der Rückstand im Versuche *c* = 1,869 Grm. Suboxyd, einem Chlorgasstrom ausgesetzt wurde, der über geschmolzenen salzsauren Kalk hinweggeleitet worden, und wenn man glaubte, dafs keine atmotspärische Luft mehr darin enthalten seyn könne, wurde das Suboxyd über einer Weingeistlampe erhitzt; hierbei entstand Vanadinchlorid, welches abdestillirt und aufgefangen wurde und in der Kugel bildete sich Vanadinsäure. Wenn die Säure klar schmolz im Chlorgase, so wurde das Einleiten desselben unterbrochen und man liefs die Masse erkalten. Im obern Theile der Kugel fand man eine kleine Portion einer krystallisirten Substanz, welche wie ein Sublimat aussah, aber eigentlich nichts Anderes war, als nicht etwa verflüchtigte, sondern aus dem Vanadinchlorid abgesetzte Vanadinsäure, die sich in Folge eines kleinen Hinterhaltes von atmosphärischer Luft im Chlorgase, welche schwerlich vollkommen fortgeschafft werden kann, gebildet hatte. Die

rückständige geschmolzene Masse wog 0,755 Grm., und die wie sublimirt aussehende, welche, nach dem Zersprengen der Kugel mittelst einer Sprengkohle, besonders gewogen werden konnte, betrug 0,0355 Grm. Im Versuche *c* waren 2,2585 Grm. Vanadinsäure reducirt worden; hier war nun 0,755 Gr. Vanadinsäure zurückgeblieben, welche $\frac{1}{3}$ der ursprünglich angewandten Quantität ist, da $\frac{2,2585}{3} = 0,753$. Hieraus folgt sonach, dafs bei Reduction der Vanadinsäure zum Suboxyde durch Wasserstoffgas $\frac{2}{3}$ des Sauerstoffgehaltes der Säure in Form von Wasser fortgehen und $\frac{1}{3}$ in Verbindung mit dem Metalle zurückbleibt und Suboxyd bildet.

Um diesen Umstand noch mehr aufser Zweifel zu setzen, wurde eine Portion des erhaltenen Chlorides abgewogen, aus welchem der Ueberschufs von Chlor durch einen Strom atmosphärischer Luft ausgetrieben worden, den man zuvor über geschmolzenes Chlorcalcium hinweggeleitet hatte. Es wurde nun in Wasser gelöst, mit freier Salpetersäure versetzt und mit salpetersaurem Silberoxyde gefällt. 1,6385 Grm. Chlorid gaben 4,0415 Chlorsilber, welches vanadinfrei war; die abfiltrirte Flüssigkeit wurde concentrirt, das Silber mit ein wenig Salzsäure ausgefällt, durch Filtriren entfernt, und die Lösung so weit abgeraucht, bis alle Salpetersäure verjagt worden, wonach denn 0,874 Grm. geschmolzener Vanadinsäure zurückblieben. Die Quantität des Chlorsilbers entspricht gegen 0,9445 Chlor, und dieses gegen 0,2881 Sauerstoff in 0,874 Vanadinsäure, welches mit einer ganz geringen Abweichung $1\frac{1}{2}$mal so viel Sauerstoff ist, als die Säure bei der Reduction mit Wasserstoffgas verloren haben mufste. Dafs eine solche Abweichung hier entstehen kann, in

Folge einer etwas zusammengesetztern analytischen Operation, ist natürlich.*)

Die Berechnung dieser Resultate ist leicht. Da 100 Theile Suboxyd sich mit 20,927 Sauerstoff zu Vanadinsäure vereinigen, und die Hälfte dieser Sauerstoffmenge selbst schon enthalten, oder $\frac{1}{3}$ des Sauerstoffgehaltes in der Vanadinsäure: so muſs diese bestehen aus

Vanadin	74,0449	=	100,0000
Sauerstoff	25,9551	=	35,0533

und das Suboxyd besteht aus

Vanadin	89,538	=	100,0000
Sauerstoff	10,472	=	11,6844

Aus dem Verhältnisse des Sauerstoffgehaltes im Suboxyde zu dem der Säure, = 1 : 3, geht hervor, daſs die Säure 3 Atome Sauerstoff enthalten müsse, was wir durch deren Sättigungscapacität späterhin bestätigt finden werden. Die Anzahl der Atome des Radicals müſste entweder 1 oder 2 seyn. Mit einiger Sicherheit läſst sich dieſs nicht ausmachen, so lange die Krystallformen ihrer Verbindungen noch nicht mit denen anderer Körper von bekanntem Atomverhältnisse verglichen worden; aber da wir weiter unten sehen werden, daſs die Schwefelsäure mit Vanadinsäure und Kali keine dem Alaun ähnliche Salzverbindung liefert: so dürfte man wohl als das Wahrscheinlichste annehmen können, daſs die Säure *ein* Atom Radical auf *drei* Atomen Sauerstoff enthalte. In diesem Falle wiegt 1 At. Vanadin = V = 855,84; 1 Atom Vanadinsuboxyd = $\dot{V}$ = 955,84 und 1 At. Vanadinsäure = $\dddot{V}$ = 1155,84.

---

*) Legt man das Chlor dem nach der Berechnung in der Säure befindlichen Vanadin zu, so fehlt eine geringe Quantität. Die Ursache davon ist vermuthlich ein geringer Wassergehalt *im Chloride*.

In Hinsicht auf die Zusammensetzung des Vanadinoxyds ist es klar, daſs dieses entweder aus 2 At. Sauerstoff und 1 At. Vanadin bestehen kann, wie beim Molybdän, oder aus 3 At. Sauerstoff und 2 At. Vanadin, wie beim Chrom. Um dieſs durch Versuche zu ermitteln, analysirte ich schwefelsaures Vanadinoxyd, so wie es vom wasserfreien Alkohol aus einer concentrirten Lösung niederfällt. 0,775 Grm. dieses in einem luftleeren Raum über Chlorcalcium getrockneten Salzes wurden in kochendem, mit ein wenig Salzsäure versetztem, Wasser gelöst und mit Chlorbarium gefällt. Der Niederschlag war weiſs, aber beim Auswaschen zeigte sich, daſs er im nassen Zustande beim Duchsehen einen schwachen, aber dennoch deutlich bemerkbaren Stich ins Blaue hatte, und geglühet hatte er einen eben so deutlichen Stich ins Gelbe; und wog dann 0,923. Er wurde deſshalb mit saurem schwefelsauren Kali geschmolzen, welches davon gelb gefärbt wurde, und hinterlieſs sodann, nach Ausziehen und Waschen mit Wasser, 0,913 Grm. schwefelsauren Baryt, welcher weiſs blieb, obwohl vor dem Löthrohre noch eine äuſserst geringe Spur von Vanadin darin entdeckt werden konnte. Die mit dem Barytsalze niedergeschlagene Flüssigkeit wurde mit ein wenig Schwefelsäure ausgefällt, filtrirt, abgedunstet und die rückständige Masse bis zur Verflüchtigung der Schwefelsäure geglüht, wonach 0,341 geschmolzener Vanadinsäure zurückblieb; und wird diese zu derjenigen hinzugerechnet, die vom sauren schwefelsauren Kali aus dem Barytniederschlag ausgezogen worden: so giebt das 0,351 Grm. Vanadinsäure, welche 0,0912 Sauerstoff enthalten. Aber in dem schwefelsauren Baryte wur-

den 0,314 Schwefelsäure gefunden, die in der Basis, von welcher sie gesättigt wurden, 0,06267 Sauerstoff voraussetzen, welche wieder, mit einer nicht bemerkenswerthen Abweichung, zu dem in der Vanadinsäure enthaltenen Sauerstoffe sich verhalten = 2 : 3. Zugleich finden wir, dafs das Salz enthält: 0,3140 Schwefelsäure; 0,3206 Vanadinoyd und 0,1404 Krystallwasser, dessen Sauerstoffgehalt = 0,1245 sonach 2mal so viel beträgt als der des Vanadinoxyds. Es ist daher klar, dafs das Oxyd = $\ddot{V}$ und das analysirte Salz = $\ddot{V}\dot{\ddot{S}}^2 + 4\dot{H}$ ist.

Um dieses Verhältnifs noch anderweitig zu bestätigen wurde das Oxyd aus dem schwefelsauren Salze mit kohlensaurem Natron niedergeschlagen, getrocknet, durch Glühen im luftleeren Raume vom Wasser befreit und endlich mit Wasserstoffgas reducirt. 0,762 Grm. in solcher Weise erhaltenen Oxydes verloren 0,071 Grm. bei der Reduction und hinterliefsen 0,691 Suboxyd. Aber 691 : 71 = 100 : 10,28 d. i. das Vanadinoxyd hatte dabei eben so viel Sauerstoff ausgegeben, als das Suboxyd enthält.

Nach diesem Versuche besteht das Vanadinoxyd sonach aus

Vanadin	81,056	=	100,00
Sauerstoff	18,944	=	23,37

IV. *Verbindungen des Vanadins mit Schwefel und Phosphor.*

Die Verwandtschaft des Vanadins zum Schwefel ist, wenigstens bei minder hohen Temperaturen, nicht kräftig. Es kann in einer Atmosphäre von Schwefelgas geglüht werden, ohne scheinbar davon verändert zu werden. Indefs kann es in verschiedenen anderen Weisen mit dem Schwefel verbunden werden. Es hat

zwei Schwefelungsstufen, welche beide Schwefelsäuren (svaflor, elektronegative Sulphuride) sind, und vanadinschwefelige und Vanadinschwefel-Säure genannt werden können.*)

1. *Vanadinschwefelige Säure* (Vanadinsvaflighet, Schwefel-Vanadin). — Dieses kann sowohl auf trockenem, als auf nassem Wege dargestellt werden. Wenn man Suboxyd in Schwefelwasserstoffgas bis zum völligen Glühen erhitzt, so wird das Gas davon zersetzt; Wasser und Wasserstoffgas entwickeln sich, und die Masse nimmt am Ende so viel an Gewicht zu, als einer Verbindung von 2 At. Schwefel auf 1 At. Metall entspricht. Wendet man Vanadinoxyd zu diesem Versuch an, so besteht die erste Wirkung des Gases darin, dafs es zu Suboxyd reducirt wird, wobei sowohl Wasser, als auch Schwefel, davon abdestilliren. Die auf trockenem Wege hervorgebrachte vanadinschwefelige Säure ist schwarz, läfst sich zusammendrücken und nimmt dabei etwas Glanz an, der jedoch nicht Metallglanz genannt werden kann. Auf einem Platinblech erhitzt, entzündet es sich und brennt mit einer blauen Schwefelflamme, und nach beendigtem Verbrennen ist das Platin, rings um den Rückstand herum, mit einer äufseren schön blauen Kante, und, zunächst der Probe, mit einem purpurfarbigen Häutchen überzogen, die sich mit Wasser nicht fort-

*) *Svafla* eine Säure, in welcher der *Schwefel*, (*svafvel*) der säurende Körper ist, nach Analogie von *syra* (Säure im Allgemeinen, und insbesondere eine Säure, in welcher Sauerstoff, *syre*, der säurende Körper ist) gebildet. Die deutsche Sprache hat nicht so klar bezeichnende und scharf unterscheidende Ausdrücke für diese Verbindungen, doch können die hier gewählten bei einiger Aufmerksamkeit kein Mifsverständnifs veranlassen. *Schw.-Sdl.*

waschen lassen, aber verschwinden, wenn das Blech bis zum Glühen erhitzt wird; durch das Mikroskop sind dann kleine Tropfen von Vanadinsäure wahrnehmbar. Das Schwefelvanadin (Vanadinsvaflighet) ist in diesem Zustande vollkommen unlöslich auf nassem Wege, sowohl in Säuren, als in Alkalien, aufser in Salpetersäure und in Königsscheidewasser, welche es in schwefelsaures Vanadinoxyd verwandeln.

Obwohl die Vanadinoxydsalze nicht zersetzt werden vom Schwefelwasserstoff, so geschieht dieses doch von den Wasserstoffschwefelsalzen, welche Schwefelvanadin daraus niederschlagen. Dieses erhält man am besten rein, wenn man von den Wasserstoffschwefelsalzen so viel zusetzt, dafs es wieder aufgelöst wird, was mit einer schönen und äufserst tiefen Purpurfarbe geschieht, und diese Lösungen werden nachher mit Schwefelsäure oder Salzsäure gefällt. Hierbei mufs das Wasserstoffschwefelsalz nothwendig frei von Schwefelalkali mit 2 At. Schwefel seyn, indem der überschüssige Schwefel Vanadinschwefel (Vanadinsvafla) erzeugt. Das Schwefelvanadin fällt mit brauner Farbe nieder, und wenn es sich am Ende sammelt, so liefert es einen zusammengebackenen schweren, schwarzen Niederschlag, der ausgewaschen und getrocknet werden kann, ohne sich zu zersetzen. Dieser Niederschlag ist weder in Schwefelsäure noch in Salzsäure löslich, auch wenn es so eben erst gefällt ist, obwohl die saure Flüssigkeit, woraus er sich abscheidet, nach dem Filtriren einen schwachen Stich ins Blaue behält. Dagegen wird er sowohl vom kaustischen Kali, als von Schwefelalkalien, bei gelinder Digestion, mit einer schönen Purpurfarbe gelöst, welche

die Auflösungen der vanadinschwefeligen Salze charakterisirt. Von kohlensauren Alkalien wird er erst im Kochen gelöst, wobei die Farbe schmutzig braungelb ausfällt. Das Schwefelvanadin besteht aus 68,023 Vanadin und 31,977 Schwefel = $\overset{''}{V}$.

2. *Vanadinschwefel* (Vanadinsvafla, Vanadinschwefelsäure). — Wenn man eine Auflösung der Vanadinsäure in Wasser mit Schwefelwasserstoffgas niederzuschlagen versucht, so erhält man einen graubraunen Niederschlag, aus welchem Säuren, ohne alle Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, Vanadinoxyd ausziehen, unter Zurücklassung von Schwefel. Dieser Niederschlag ist sonach nichts Anderes als ein mechanisches Gemenge von Oxydhydrat und Schwefel. Vanadinschwefel wird erhalten, wenn man Vanadinsäure in einem Wasserstoffschwefelsalz auflöst, wobei die Flüssigkeit eine rothbraune Farbe, wie Bier, annimmt, und diese Lösung sodann mit Schwefel- oder Salzsäure niederschlägt. Er fällt mit einer braunen Farbe nieder, welche viel lichter ist als die des Schwefelvanadins, und wenn die Säure nicht im Ueberschusse zugesetzt worden: so ist der Niederschlag ein schwerlösliches Salz von Schwefelbasen mit Vanadinschwefel in starkem Ueberschufs. Bei dieser Fällung wird die saure Flüssigkeit gewöhnlich deutlicher blau, als nach der Ausfällung des Schwefelvanadins. Auch der Vanadinschwefel kann ohne Zersetzung ausgewaschen und getrocknet werden. Getrocknet sieht er beinahe schwarz aus, aber das Pulver ist leberbraun. Bei trockener Destillation giebt er Wasser und Schwefel aus und hinterläfst Schwefelvanadin. Er wird von kaustischen und kohlensauren Alkalien, auch von Schwefelbasen,

in gleicher Weise gelöst wie Schwefelvanadin, aber die Farbe der Lösungen ist rothbraun. Der Vanadinschwefel besteht aus Vanadin 58,647 und Schwefel 41,353 $= \overset{'''}{V}$.

Phosphorvanadin. — Vanadin kann in einer Atmosphäre von Phosphorgas geglüht werden, ohne sich damit zu vereinigen; wenn man aber phosphorsaures Vanadinoxyd mit sehr wenig Zucker mengt und in einer kleinen Retorte bis zum Weifsglühen erhitzt: so erhält man Phosphorvanadin, in Form einer bleigrauen, porosen, aufgeschwellten Masse, welche stark zusammenpackt und dabei Farbe und Metallglanz des Graphits annimmt.

V. *Verbindungen des Vanadins mit Metallen.*

Die Verbindungen des Vanadins mit anderen Metallen habe ich nicht Gelegenheit gehabt zu untersuchen. Sie werden wahrscheinlich Gegenstand einer ausführlichern Untersuchung des Professors *Sefström* werden. Mir ist es vorgekommen, als ob das Vanadium leicht Legirungen eingehe. Ich habe z. B. gesehen, dafs Platintiegel, in welchen öfters Vanadinsäure in höherer Temperatur behandelt worden, auf der Oberfläche mit Vanadin legirt wurden, ohne dafs dieses Farbe oder Glanz des Platin verändert hätte; aber als die Tiegel geglüht wurden, überzogen sich die legirten Stellen mit Vanadinsäure. Wenn man diese mit Alkali abwusch und die Tiegel von Neuem erhitzte, so entstand eine neue Portion Säure, und diefs konnte mehrmals wiederholt werden, bevor das Vanadin entfernt war; aber diefs war auch das einzige genügende Verfahren, um sie vollkommen fortzuschaffen, indem Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali, oder mit Borax und

ein wenig Salpeter, das Vanadin nicht vollständig entfernte. Ich habe nachher nicht gefunden, daſs die Tiegel davon Schaden gelitten hätten.

VI. *Salzartige Verbindungen des Vanadins.*

Sehr wenige Metalle geben eine so groſse Anzahl verschiedener Reihen von Salzen, als das Vanadin. Diese Reihen können in zwei Hauptklassen eingetheilt werden:

A. in solche, in welchen das Vanadin das Radical der Salzbasis und

B. in solche, in welchen das Vanadin das Radical der Säure ist. Zu der erstern gehören 3 Reihen, zur letzteren 4, oder vielleicht auch 5.

A. Salze, in welchen das Vanadin das Radical der Base ist.

Es sind diese:

a) Salze, deren Basis Vanadinoxyd ist und denselben entsprechende Haloidsalze;

b) Salze, deren Basis Vanadinsäure ist und entsprechende Haloidsalze, und

c) Schwefelsalze, in welchen Schwefelvanadin die Basis ist.

a) Vanadinoxydsalze und entsprechende Haloidsalze, Salia vanadica.

Die allgemeinen Charaktere dieser Salze sind folgende: Die Auflösung derselben im Wasser ist schön blau, aber nicht dunkeler als Mittelblau. Im festen Zustande sind sie entweder dunkelblau oder mittelblau, einige auch lichtblau. Die basischen und wasserfreien Salze sind braun, lösen sich aber mit blauer Farbe im Wasser. Mehrere derselben werden in der Auflösung grün, wenn man sie der Luft aussetzt. Ihr Geschmack ist süſslich zusammenziehend, vollkommen wie Eisenoxydulsalze. Die mehrsten sind im Wasser löslich.

Sie werden von Alkalien mit weifsgrauer Farbe niedergeschlagen, die bei einem Ueberschusse von feuerfestem Alkali braun wird, wobei die Lösung gleichfalls die nämliche Farbe annimmt. Eben so giebt Ammoniak einen braunen Niederschlag, aber die Flüssigkeit wird farblos. Von Wasserstoffschwefelsalzen werden sie mit schwarzbrauner Farbe niedergeschlagen, mehrere der Fällungsmittel lösen den Niederschlag mit tiefer Purpurfarbe wieder auf; aber vom Schwefelwasserstoffgas allein werden sie nicht gefällt. Cyaneisenkalium fällt sie mit gelber Farbe, die an der Luft grün wird. Mit Galläpfelaufgufs entsteht eine so dunkelblaue Farbe, dafs sie wie Tinte aussieht.

Haloidsalze.

Vanadinchlorür. — Dieses Salz hat bis jetzt nicht im wasserfreien Zustand erhalten werden können. Ich habe vergeblich versucht Vanadinchloriddämpfe langsam über ein glühendes Gemenge von Suboxyd mit Kohlenpulver hinwegstreichen zu lassen. Das Chlorid destillirte unverändert über, und aus dem rückständigen Gemenge des Suboxydes mit dem Kohlenpulver zog Wasser kein Chlorür aus. Eben so blieb, als ich schwefelsaures Vanadinoxyd, so wasserfrei, als ich es erhalten konnte, mit Chlorkalium zu destilliren versuchte, Vanadinsäure in der geschmolzenen Masse zurück und schwefelige Säure, Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure wurden frei. — Auf nassem Weg erhält man das Vanadinchlorür in verschiedener Weise. Man löst Vanadinsäure in Chlorwasserstoffsäure, wobei Chlor entwickelt wird, wenn man die Masse erwärmt, und der etwa zurückgebliebene Theil des Chlorides wird entweder durch Digestion mit Suboxyd, oder

durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas, oder durch Zusatz von ein wenig Zucker zersetzt. Der letztere kann jedoch nicht wohl genau in solcher Menge zugesetzt werden, dafs nicht ein Theil davon unzersetzt in der Lösung zurückbliebe. Die Lösung ist blau und läfst sich zu einem blauen Syrup concentriren, aus welchem nicht das Mindeste herauskrystallisirt. Wenn er in der Wärme eingetrocknet wird, so bleibt ein bräunlicher Firnifs zurück, der beim Wiederauflösen eine bedeutende Menge eines basischen Salzes ungelöst hinterläfst; aber die Lösung ist nun neutral und von aller überschüssigen Säure befreiet. Durch wasserfreien Alkohol wird es nicht gefällt, und wenn eine dünne Schicht davon der freiwilligen Verdunstung überlassen wird, so trocknet es ein, wird rothbraun und unlöslich. — Ein Chlorür von ganz anderem Aussehen erhält man, wenn das aus vanadinsaurem Ammoniak, durch Glühen in einer Retorte erhaltene, Oxyd mit concentrirter Salzsäure übergossen und damit digerirt wird. Es ist dunkelbraun und trocknet, freiwilliger Verdunstung überlassen, nicht ein, sondern bildet ein beinahe schwarzes, aber durchaus nicht trägflüssiges Liquidum. Mit Wasser verdünnt wird es braun und durchsichtig; aber wenn man es nach dem Verdünnen abdampft, so wird es nach und nach blau. Im Anfange vermuthete ich, es sey eine dem Suboxyd entsprechende Verbindung; da ich aber fand, dafs es, gleich einer Vanadinsäurelösung, Chlor entwickelte, so konnte dieses nicht der Fall seyn. Die Ursache dieser Chlorentwickelung ist nämlich, dafs das geglühete Oxyd nicht selten vanadinsaures Vanadinoxyd enthält. Um zu finden, ob nicht etwa irgend ein anderer Oxyda-

tionsgrad die Ursache der Entstehung dieser braunen Verbindung seyn möchte, vermischte ich die concentrirte Auflösung derselben mit Schwefelsäure, wodurch sie augenblicklich blau wurde, ohne Gasentwickelung, noch Fällung. Es ist daher klar, dafs die Zusammensetzung des braunen und des blauen Chlorürs ein und dieselbe seyn mufs, und dafs sie als isomerische Modificationen anzusehen sind, von welchen das Vanadin mehrere Beispiele darbietet, wie wir weiter unten sehen werden. — Wenn Vanadinchlorür mit einer zur völligen Ausfällung unzureichenden Menge Ammoniaks vermischt wird, so erhält man einen Niederschlag, der aus einem basischen Doppelsalze von Chlorür, Oxyd und Ammoniak besteht.

Vanadinbromür verhält sich dem Chlorür sehr ähnlich; aber Bromwasserstoffsäure löst das geglühete Vanadinoxyd mit blauer, und nicht mit brauner Farbe auf. Beim freiwilligen Verdunsten wird eine neutrale Auflösung grün, was bei dem Chlorür nicht so leicht der Fall ist. Im luftleeren Raume trocknet es zu einer blauen gummiartigen Masse ein, welche bei gelinder Erhitzung braunviolett wird, aber sich beinahe vollkommen wieder in Wasser auflöst. Wenn man eine syrupsdicke Lösung mit wasserfreiem Alkohol vermischt, so gelatinisirt sie augenblicklich, indem der Alkohol das Bromür niederschlägt; so wie der Alkohol aber verdunstet, wird es wieder flüssig. Ammoniak fällt daraus ein basisches Doppelsalz, wie aus dem Chlorür.

Vanadiniodür wird, wie der gröfste Theil der folgenden Salze, durch Auflösen des Oxydhydrates in der entsprechenden Säure erhalten; es ist so blau, wie

das vorhergehende, wird aber an der Luft sehr schnell grün. Nach freiwilliger Verdunstung hinterläfst es eine schwarzbraune halbflüssige Masse, welche sich in Wasser löst, und woraus Schwefelsäure Iodin entwickelt. Mit vanadinsaurem Vanadinoxyd scheint sich auch ein mit Iodin übersättigtes Iodür zu bilden; ich habe es aber nicht näher untersucht.

Vanadinfluorür ist blau und nach dem Eintrocknen braun, löst sich aber auch dann wieder vollkommen im Wasser. Der freiwilligen Verdunstung überlassen bildet es zuletzt eine syrupähnliche, grüne Masse, in welcher sich grüne Krystalle bilden. Diese ist löslich im Alkohol, welcher jedoch die blaue Farbe nicht wieder herstellt. Indefs geschieht dieses leicht durch Schwefelwasserstoffgas. Das Vanadinfluorür giebt mit Fluorkalium und Fluornatrium blaue, im Wasser sehr leicht lösliche Doppelsalze, welche sich im Alkohol nicht lösen.

Kiesel-Fluor-Vanadin ist blau und trocknet bei rascher Verdunstung zu einer blauen Masse ein, die bei gelinder Hitze aufzuschwellen beginnt, wie gebrannter Alaun. Bei freiwilliger Verdunstung entsteht ein mit Krystallen untermischter grüner Syrup, wie beim blosen Fluorür.

Vanadincyanür erhält man durch Digestion des Oxydhydrats mit Cyanwasserstoffsäure in verschlossenen Gefäfsen, welches dabei dunkelbraun und gelatinos wird. Das Cyanür kann ausgewaschen und getrocknet werden, ohne dafs es grün wird. Es wird vom Cyankalium gelöst, aber die Lösung riecht, der freiwilligen Verdunstung überlassen, beständig nach Cyansäure und hinterläfst vanadinsaures Kali.

Vanadincyanür-Eisencyanür. — Diese Verbindung fällt mit einer schönen citrongelben Farbe nieder, wenn eine von jeder Beimischung von Vanadinsäure freie Lösung mit gewöhnlichem Cyaneisenkalium niedergeschlagen wird. Der Niederschlag ist sehr voluminos, unlöslich in Säuren, mindestens nicht in zu berücksichtigender Menge, und färbt das Aussüssewasser fortwährend gelb. An der Luft wird es grünlich, und trocken wird es grün und liefert ein schönes grünes Pulver.

Vanadincyanür-Eisencyanid wird durch rothes Cyaneisenkalium aus einem Vanadinoxydsalz in Form einer gelatinosen grünen Masse gefällt.

Sauerstoffsalze.

Schwefelsaures Vanadinoxyd. — Dieses Salz wird am leichtesten in der Weise dargestellt, dafs man Vanadinsäure in der Wärme in Schwefelsäure auflöst, mit gleichem Gewichte Wassers verdünnt, und ein wenig ganz besonders reine Oxalsäure hinzusetzt, so lange nur irgend Kohlensäuregas-Entwickelung bemerkt wird, oder bis das Salz vollkommen blau ist. Eben so erhält man es auch vollkommen rein, wenn die Lösung mit kaltem Wasser verdünnt und Schwefelwasserstoff eingeleitet wird, bis alle Vanadinsäure zerstört ist. Mit Alkohol oder Zucker erhält man das Salz jederzeit mit organischen Substanzen vermischt, welche verkohlen, wenn das Salz verdampft wird. — Die erhaltene saure Lösung wird auf einer Sandkapelle verdampft, wodurch die Säure concentrirt wird und das Salz setzt sich dann in Form einer platten blauen krystallinischen Rinde ab. Man läfst die Säure abtropfen, welche noch ein wenig Salz aufgelöst enthält. Das Salz wird

ein paar Mal mit Alkohol ausgewaschen, um es von der anhangenden Säure zu befreien, und dann mit Alkohol übergossen, den man eine Stunde darauf stehen läſst. Unter diesem zerfällt das Salz zu einem voluminosen himmelblauen Pulver, welches eigentlich aus feinen Krystallschuppen besteht, die auf ein Filter gesammelt, mit wasserfreiem Alkohol ausgewaschen und nachher im luftleeren Raum, über porosen trockenem Chlorcalcium, ausgetrocknet werden. In diesem Zustande hat es folgende Eigenschaften: In Wasser geworfen schlämmt es sich darin auf, ohne anfänglich dem Anscheine nach sich zu lösen, was indeſs doch nach und nach vor sich geht, so daſs nach 12 Stunden das Meiste aufgelöst ist. In der Luft zerflieſst es zu einem blauen Liquidum, und dieſs geschieht, besonders in warmer und feuchter Luft, weit schneller, als eine gleiche Quantität Salz sich in Wasser von + 12° auflöst. In Wasser von 60° löst es sich viel rascher als im kalten, und im kochenden Wasser geht es sehr schnell. In wasserfreiem Alkohol löst es sich höchst unbedeutend, aber in Alkohol von 0,833 löst es sich in groſser Menge. Wenn man dieses Salz, auf einer warmen Stelle, unter einer Glocke zerflieſsen läſst, unter welche zugleich Wasser aufgestellt worden, und diese Lösung sodann in trockner Luft sich selbst überläſst, so fangen nach 6 bis 8 Tagen, je kälter die Luft ist, um so schneller, mehrere kleine Krystallpuncte an darin sich zu zeigen, welche sich langsam zu tief dunkelblauen, schönen Krystallgruppen ausbilden, die gewöhnlich so zusammen verwebt sind, daſs deren Form nicht genau bestimmt werden kann; zweimal habe ich aber einzelne gerade Prismen mit rhombischer Grundfläche er-

halten, von gröfserer Breite als Höhe, und an den Enden der spitzen Prismakanten mit kleinen dreieckigen Flächen versehen, so wie mit Abstumpfung sämmtlicher Endkanten. Diese Krystalle bildeten sich aus einer Lösung, welche keine überschüssige Säure enthielt; aber ein sehr geringer Ueberschufs derselben befördert das Anschiefsen eher, als es dasselbe hindert; von einem gröfsern Ueberschufs, den man hinzusetzt, gerinnt die Masse zuerst, wird aber nachher flüssig und krystallisirt dann nicht mehr, aufser beim Abdampfen in der Wärme. — Ich habe allen Grund zu vermuthen, dafs das vom Alkohol gefällte und das dunkelblaue krystallisirte Salz dieselbe Menge Wasser enthalten. Durch die bei der Analyse des Oxydes angeführte Untersuchung über die Zusammensetzung jenes Salzes wurde gefunden, dafs es besteht aus 40,15 Schwefelsäure 42,16 Vanadinoxyd und 17,59 Wasser. Was für ein Unterschied zwischen diesem Salze und demjenigen obwalte, welches sich in einer sauren Lösung beim Concentriren in der Wärme bildet, weifs ich nicht. Ein solcher mufs aber doch vorhanden seyn, dem Zerfallen im wasserfreien Alkohol und der viel schwächern blauen Farbe des letztern nach zu schliefsen. Es ist möglich, dafs es ein saures Salz ist, dessen Säureüberschufs der Alkohol sich bemächtigt. — Schwefelsaures Vanadinoxyd wird zerlegt beim Erhitzen in einem Destillationsgefäfse; es liefert zuerst Wasser, dann schwefelige Säure und wasserfreie Schwefelsäure, und zuletzt bleibt geschmolzene Vanadinsäure ohne eine Spur von Schwefelsäure zurück.

Wenn Vanadinoxydhydrat in Schwefelsäure bis

zur vollkommenen Sättigung aufgelöst und dieses Salz sodann in gelinder Wärme verdunstet wird: so hinterläſst es eine blaue, nicht krystallisirte, durchsichtige Masse. Dieselbe wird erhalten, wenn die Verdampfung im luftleeren Raume vorgenommen wird. Es scheint dieſs ein lösliches basisches Salz zu seyn. Bei freiwilliger Verdunstung wird es grün und setzt bei einem gewissen Concentrationsgrade grünes Oxyd ab, wonach die Lösung eine reine blaue Farbe erhält und neutral ist. Wenn man dieses Salz nach dem Eintrocknen bei + 30°, wo es noch seine blaue Farbe behält, einige Stunden lang bis auf + 100° erhitzt, so wird es braun, löst sich aber dann wieder mit blauer Farbe im Wasser auf.

Schwefelsaures Vanadinoxyd-Kali wird erhalten, wenn man die Auflösungen beider Salze mit einander vermischt, jedoch so, daſs das Vanadinoxydsalz ein wenig vorherrscht, diese Mischung bis zur Consistenz eines dünnen Syrups verdampft und mit Alkohol fällt. Der Niederschlag ist lichtblau. Er löst sich leicht im Wasser und trocknet zu einer lichtblauen, undurchsichtigen gummiartigen Masse ein, welche lange weich bleibt und, wenn sie endlich vollkommen hart geworden, einen glasigen Bruch hat.

Salpetersaures Vanadinoxyd. — Dieses Salz erhält man durch Auflösen des Suboxyds oder des Metalls oder des Oxydhydrats in Salpetersäure. Die Lösung desselben in Wasser ist blau, und es wird im wässerigen Zustande nicht höher oxydirt durch Kochen mit einem Ueberschuſs von Säure. Wenn aber eine mit Oxydhydrat vollkommen gesättigte Auflösung der freiwilligen Verdunstung überlassen wird, so wird

sie gegen Ende grünlich und trocknet zuletzt zu einer rothen Masse von Vanadinsäure ein, welche noch ein wenig Salpetersäure zurückhält.

Phosphorsaures Vanadinoxyd. — Das neutrale Salz deliquescirt und hält sich an der Luft in Form eines dicken blauen Syrups. Durch völliges Austrocknen wird es weiſs und schwillt auf wie gebrannter Alaun. Es sintert beim Weiſsglühen zusammen, schmilzt aber nicht recht, wird schwarz und löst sich sodann nicht mehr im Wasser. Wenn man zu der Auflösung des neutralen Salzes ein wenig Phosphorsäure im Ueberschusse setzt, die Lösung sodann verdampft und einige Zeit in + 40° Temperatur erhält: so krystallisirt das neutrale Salz in der concentrirten, nunmehr farblosen Säure, welche die Mutterlauge bildet. Die Säure kann durch Alkohol abgeschieden werden, aber die Krystalle, welche bei gelinder Berührung zerfallen, ziehen Feuchtigkeit aus der Luft an und flieſsen zu einem dicken Brei zusammen. Wird die Auflösung des neutralen oder des sauren Salzes mit Alkohol vermischt, so entsteht eine weiſsgraue Fällung, welche anfangs sehr gelatinos ist, beim Auswaschen mit Alkohol auf dem Filter sich aber zusammenzieht, und während des Trocknens weiſs wird, mit einem schwachen Stich in Blau. Vom Wasser wird der Niederschlag auf der Stelle blau, löst sich aber auch im warmen nicht vollständig auf, sondern es bleibt ein basisches Salz ungelöst zurück.

Arseniksaures Vanadinoxyd. — Eine Auflösung dieses Salzes mit überschüssiger Säure setzt beim Verdampfen, sowohl beim freiwilligen, als in der Wärme, eine aus kleinen Krystallkörnchen von schöner

lichtbrauner Farbe bestehende Rinde ab. Der Säureüberschuſs läſst sich mit Wasser fortwaschen. Dieses Salz löst sich sowohl in kochendem, als in mit freier Arsensäure versetztem Wasser mit solcher Langsamkeit auf, daſs es aussieht, als wäre es vollkommen unlöslich; aber nach der Hand wird es dennoch gelöst, und ist es einmal aufgelöst, so erhält es sich auch so. Von Salzsäure wird es auf der Stelle gelöst. Wenn Arsensäure mit Vanadinoxydhydrat vollkommen gesättigt und die Lösung nachher abgedampft wird, so erhält man zum Theil das eben besprochene krystallinische Salz und zum Theil eine gummiähnliche Masse, welche weit schneller in Wasser löslich ist und ein basisches Salz zu seyn scheint. Alkohol fällt das arsensaure Vanadinoxyd ebenso wie das phosphorsaure.

Borsaures Vanadinoxyd. — Dieses Salz ist unlöslich im Wasser und fällt beim Vermischen einer Lösung von schwefelsaurem Vanadinoxyd mit Boraxlösung nieder. Der Niederschlag ist grauweiſs und löst sich in überschüssiger Borsäure mit blauer Farbe auf, die aber schnell grün wird an der Luft. Wenn man durch diese Auflösung Schwefelwasserstoffgas hindurchstreichen läſst, so erhält man eine dunkelgelbbraune Flüssigkeit, welche vollkommen klar ist. Diese Flüssigkeit ist eine Auflösung von Schwefelvanadin (Vanadinsvafligbet) in Borsäure. Tröpfelt man ein wenig Schwefelsäure hinzu, so fällt das Schwefelvanadin auf der Stelle nieder und die Flüssigkeit wird farblos. Läſst man die Lösung an der Luft stehen, so wird deren Farbe allmälig heller und geht endlich in Grün über. Beim Verdampfen entsteht eine dun-

kelgrüne Masse, ein Gemenge von grünem Vanadinoxyd, Schwefel und Krystallblättchen von Borsäure.

Kohlensaures Vanadinoxyd. — Dieses Salz scheint nicht für sich selbst existiren zu können. Ich habe bereits angeführt, dafs der durch kohlensaure Alkalien erzeugte Niederschlag blos eine Spur davon enthält. Aber in Form eines Doppelsalzes scheint es existiren zu können, indem doppeltkohlensaure Alkalien das Oxydhydrat mit blauer Farbe auflösen. Ich habe mich indefs nicht bemüht, dieses Doppelsalz in isolirter Form zu erhalten.

Kieselsaures Vanadinoxyd fällt in Form eines weifsgrauen Pulvers nieder, das an der Luft erst braun und nachher grün wird; und nachdem es grün geworden, ist es unlöslich im Wasser.

Molybdänsaures Vanadinoxyd. — Durch Wechselzersetzung von schwefelsaurem Vanadinoxyd mit molybdänsaurem Ammoniak erhält man eine purpurfarbige, dem wolframsauren Molybdänoxyd ganz ähnliche Lösung, ohne Niederschlag. An der Luft wird sie braun, grün und zuletzt gelb, ohne dafs etwas daraus niederfällt. Da ich es für möglich hielt, dafs sich ein vanadinsaures Molybdänoxyd dabei bilde, so mischte ich ein Molybdänoxydsalz mit einer Auflösung von vanadinsaurem Ammoniak, aber die Flüssigkeit wurde gelb.

Wolframsaures Vanadinoxyd wird aus concentrirten Lösungen durch Doppelzersetzung in Form einer braungelben Masse niedergeschlagen. Beim Hinzugiefsen von Wasser löst sie sich zu einem guten Theil auf, und wird zuletzt vollkommen aufgelöst in

dem Maſs, als das Vanadinoxyd sich zur Säure oxydirt. Die Lösung ist dann gelb.

Chromsaures Vanadinoxyd. — Chromsäure löst das Vanadinoxydhydrat mit braungelber Farbe auf und die Lösung trocknet zu einem glänzenden dunkelbraunen Firniſs ein, der sich im Wasser nicht mehr vollständig auflöst. Wenn er mit Wasser gekocht wird, so entsteht eine gelbe Auflösung, aus welcher das Gelöste durch Schwefelwasserstoffgas mit blaſsgrüner Farbe niedergeschlagen wird, wahrscheinlich als chromschwefelsaures Schwefelvanadin (chromsvafladt svafvelvanadin).

Oxalsaures Vanadinoxyd. — Wird Oxalsäure mit Oxydhydrat gesättigt und abgedampft, so erhält man eine schöne lichtblaue, durchsichtige, gummiähnliche Masse, welche sich äuſserst langsam in kaltem, aber schneller in warmem Wasser löst. Wenn eine Lösung dieses Salzes mit ein wenig Oxalsäure versetzt und der freiwilligen Verdunstung überlassen wird, so erhält man ein blaues krystallisirtes Salz, welches vom Wasser mit gewöhnlicher Schnelligkeit gelöst wird. Es ist unentschieden, ob das erstere dieser Salze ein basisches und das letztere ein neutrales ist, oder, ob das erstere neutral und das letztere sauer ist; ersteres ist am wahrscheinlichsten.

Oxalsaures Vanadinoxydkali ist löslich im Wasser und krystallisirt nicht, sondern trocknet zu einem dunkelblauen, im Wasser langsam löslichen Firniſs ein. Oxalsäure und saures oxalsaures Kali lösen beide Vanadinsäure auf und zersetzen sie zu einem Oxydsalz.

Weinsaures Vanadinoxyd hat eine ganz besonders schöne mittelblaue Farbe und trocknet allmälig zu

einer blauen, durchsichtigen, zerklüfteten Masse ein, welche vom Wasser, in gewöhnlicher Temperatur der Luft, mit bemerkenswerther Langsamigkeit wieder aufgelöst wird; im warmen Wasser geht es viel schneller. Vom kaustischen Ammoniak wird es mit einer besonders schönen, ins Blaue ziehenden Purpurfarbe aufgelöst. Diese Lösung verliert ihre Farbe sehr schnell beim Zutritte der Luft, während sich vanadinsaures Ammoniak bildet. Die Vanadinsäure wird von der Weinsäure gleichfalls gelöst, wird aber theilweise davon zersetzt und man erhält ein Vanadinoxydsalz.

Weinsaures Vanadinoxyd-Kali liefert eine blaue extractförmige, zuletzt eine zersprungene Masse, dessen Farbe deutlich ins Violette zieht. Dieses Salz wird leicht erhalten durch Auflösung von Vanadinsäure in saurem weinsauren Kali. Dabei wird ein kleiner Theil der Weinsäure durch die Vanadinsäure zerstört und eine Portion vanadinigsaures Kali gebildet, dessen Gegenwart wahrscheinlich beiträgt zu der ins Violette ziehenden Farbe des Salzes, welche vollkommen purpurfarbig wird, wenn man kaustisches Alkali hinzusetzt, wobei keine Fällung entsteht.

Citronsaures Vanadinoxyd liefert eine blaue Auflösung, welche eingetrocknet so dunkelblau ist, dafs die Masse schwarz aussieht. Sie zeigt keine Spur von Krystallisation und zerspringt und löst sich nach vollständigem Austrocknen vom Glase los. Sie löst sich äufserst langsam mit dunkelblauer Farbe im kalten Wasser. Vom kaustischen Ammoniak wird sie mit dunkelbraungelber Farbe gelöst, welche durch Oxydation des Vanadinoxydes an der Luft schnell ganz und gar verschwindet.

Essigsaures Vanadinoxyd. — Verdünnte Essigsäure löst selbst im Kochen sehr wenig Vanadinoxydhydrat; die Lösung ist blaſsblau und setzt während des freiwilligen Verdunstens ein wenig weiſses Pulver ab, welches nach dem Eintrocknen der Säure grün wird. Concentrirte Essigsäure löst mehr Oxyd auf, die Lösung ist schön blau, wird aber beim freiwilligen Verdampfen grün, und hinterläſst am Ende eine Menge mikroskopischer Krystalle von dunkelgrüner Farbe, welche theils Würfel, theils kurze rechtwinkelige Prismen bilden, die sich sehr langsam mit grüner Farbe im Wasser lösen. Concentrirte Auflösungen von essigsaurem Kali und schwefelsaurem Vanadinoxyd geben keinen Niederschlag, wenn sie mit einander vermischt werden.

Bernsteinsaures Vanadinoxyd. — Bernsteinsäure löst eben so wenig oder noch weniger Oxydhydrat auf als verdünnte Essigsäure. Die Flüssigkeit spielt kaum noch in Blau und hinterläſst, nach dem Eintrocknen in gewöhnlicher Temperatur der Luft, ein weiſses mit Krystallen der Säure gemengtes Pulver. Vanadinoxydsalze werden zwar nicht gefällt von neutralen bernsteinsauren Salzen, aber die Mischung fängt in Berührung mit der Luft sehr schnell an grün zu werden.

Ameisensaures Vanadinoxyd. — Künstliche Ameisensäure löst das Vanadinoxydhydrat leicht auf. Nach freiwilliger Verdunstung bleibt eine blaue undurchsichtige Masse zurück, die sich leicht im Wasser löst. War die Schicht der Lösung dünn gewesen, so wird das Salz durch Eintrocknen an der Luft violett, und löst sich nachher nicht mehr vollkommen im Wasser. So lange die Lösung Säure im Ueberschuſs

enthält, wird das Salz blau, aber wenn das eingetrocknete und von diesem Ueberschusse befreiete Salz in Wasser gelöst wird, so wird die Lösung innerhalb 10 bis 12 Stunden dunkelgrün.

Benzoësaures Vanadinoxyd. — Eine kochende Benzoësäure-Lösung nimmt sehr wenig Vanadinoxyd auf. Während freiwilliger Verdunstung setzt sich ein Salz in Form eines gelblichen Pulvers zwischen den Krystallen der überschüssigen Säure ab. Benzoësaure Salze erzeugen keinen Niederschlag in Vanadinoxydsalzen.

Gerbestoffsaures Vanadinoxyd. — Wenn man ein Vanadinoxydsalz mit einer Auflösung von Galläpfel-Gerbestoff vermischt, so nimmt die Flüssigkeit die Farbe der Tinte an, und wenn man sie ruhig hinstellt, so sinkt ein voluminoser schwarzer Niederschlag aus einer durchsichtigen immer noch blauen Flüssigkeit nieder; aber wenn man Galläpfelaufgufs mit einem vanadinsauren Salze vermischt, so wird die Flüssigkeit zuerst grün, dann bläulich und zuletzt schwarz wie Tinte, ohne dafs ein Niederschlag entsteht. Wenn sie mit vielem Wasser verdünnt wird, so erhält man eine klare dunkelblaue Lösung, die beim Zutritte der Luft allmälig grün wird. Die concentrirte Lösung kann als Schreibetinte benützt werden; sie wird schwärzer als die vom gerbestoffsauren Eisenoxyd nud fliefst unvergleichlich leichter aus der Feder, indem es eine Lösung, und diese nicht mit Gummi verdickt ist. Damit Geschriebenes verändert sich an der Luft nicht und läfst sich nicht mit Wasser hinwegwaschen. Salzsäure, Chlorwasser, kaustische Alkalien u. a. m., welche die gewöhnliche Tinte augenblicklich

ausziehen, lassen doch die Schrift mit jener Tinte immer noch leserlich, obwohl mit veränderter Farbe, zurück. Aber durch wechselsweise Anwendung von Chlor und Alkali kann sie ausgezogen werden. Diese Tinte kann jedoch in offenen Gefäfsen nicht lange aufbewahrt werden, indem sich ihre Bestandtheile allmälig oxydiren und die Farbe vom Schwarzblau ins Grüne übergeht, wo dann die Schrift nicht mehr gehörig schwarz davon wird.

b) Salze, in welchen Vanadinsäure die Basis ist und denselben entsprechende Haloidsalze, Salia hypervanadica.

Diese Salze habe ich nicht sehr studirt. Ihre Farbe ist roth und citrongelb. Ihr Geschmack ist sehr zusammenziehend und nachher säuerlich, gleich dem der Eisenoxydsalze. Die Auflösungen derselben sind bisweilen farblos, bisweilen gelb und roth. Diesen Wechselübergang von gefärbten zu ungefärbten Lösungen zeigt die Vanadinsäure ebenfalls auch in ihren Verbindungen mit den Salzbasen. Ich werde mich darüber näher äufsern, was ich als Ursache davon ansehe. Die Lösungen, in welchen die Säuren gerade gesättigt sind mit Vanadinsäure, trüben sich beim Aufkochen oder Abdampfen, und setzen braunrothe Niederschläge ab, welche aus basischen Salzen bestehen. Lange der Luft ausgesetzt werden diese Lösungen öfters allmälig grün, was wohl von der reducirenden Einwirkung des in der Luft schwebenden Staubes herrühren dürfte. Die Lösungen derselben werden von den Alkalien erst braun gefällt, und späterhin löst sich der Niederschlag mit gelber Farbe oder auch farblos auf; von Cyaneisenkalium werden sie mit grüner Farbe gefällt und mit Galläpfelaufgufs liefern sie auf der Stelle einen schwarzbraunen Niederschlag.

Haloidsalze.

Vanadinchlorid wird erhalten, wenn man Vanadinsuboxyd mit ein wenig Kohlenpulver mengt und einen Strom von Chlorgas darüber hinwegleitet, während das Gemenge bis zum anfangenden Glühen erhitzt wird. Das Chlorid verflüchtigt sich und verdichtet sich nachher, in den kälteren Theilen des Apparates, in Form einer dunkelgelben Flüssigkeit, welche gewöhnlich zugleich eine gesättigte Auflösung des Chlorgases enthält. Um das Chlorgas abzuscheiden, wird ein Luftstrom, den man zuvor durch eine Röhre mit geschmolzenem Chlorcalcium hat streichen lassen, in das Chlorid geleitet, und dieser führt das Chlorgas dann mit sich hinweg. Dieses nimmt ein wenig Chlorid mit fort, welches man auffangen kann, wenn das Gas aus jenem Gefäſs in ammoniakhaltiges Wasser leitet. Sobald die ausströmende Luft nicht mehr nach Chlor riecht, sondern nach reiner Chlorwasserstoffsäure, leitet man keine Luft mehr hinein. Die Farbe der Flüssigkeit ist nun bedeutend lichter geworden. Das Chlorid hat folgende Eigenschaften: Es ist hellgelb, stöſst, an freier Luft ausgegossen, einen rothgelben Rauch aus, welcher davon herrührt, daſs Salzsäure gebildet und Vanadinsäure in der Luft niedergeschlagen wird. Der liquide Theil deliquescirt sehr schnell, wird roth, überzieht sich mit Vanadinsäure und verdickt sich. Nun schmeckt es genau wie Eisenchlorid. Das Chlorid kocht bei einer Temperatur, welche höher liegt als $+ 100^{\circ}$. Wenn man es mit Wasser verdünnt, so trübt es sich von niederfallender Vanadinsäure, setzt man aber noch mehr Wasser hinzu, so löst es sich wieder zu einer klaren schwach gelblichen Flüssigkeit auf,

welche nach einigen Tagen, unter Ausstofsung von Chlordämpfen erst grün und später blau wird. Es läfst sich mit wasserfreiem Alkohol vermischen, ohne gefällt zu werden; aber es wird dann viel schneller blau und entwickelt Aether. Vom Kalium wird es nicht zersetzt, man kann es kochen mit demselben; aber in den Dämpfen des Chlorides verbrennt das Kalium und reducirt Vanadin. Eben so löst es weder Vanadin noch andere Metalle auf, wenn nicht Wasser hinzukommt, wovon es auf der Stelle zu Chlorür reducirt wird.

In Verbindung mit Wasser kann das Chlorid erhalten werden durch Auflösung von Vanadinsäure in concentrirter Chlorwasserstoffsäure; aber diese Lösung fängt auf der Stelle an Chlor zu entwickeln und wird grün.

Das Chlorid absorbirt Ammoniakgas mit grofser Begierde und erhitzt sich dabei so sehr, dafs ein Theil des Salzes mit weifser Farbe, aber ohne Spur von Krystallisation, sublimirt. Ich habe bereits angeführt, dafs dieses Salz, bei sehr gelinder Hitze, welche nicht bis zum Glühen geht, in einem Strome von Ammoniakgas zersetzt wird, und Salmiak und Stickgas ausgiebt, während das Vanadin im reducirten Zustande zurückbleibt.

Mit *Iodin* habe ich das Vanadin auf trockenem Weg, indem ich das Metall im Iodindampf glühete, nicht vereinigen können.

Vanadinfluorid. — Fluorwasserstoffsäure löst die Vanadinsäure bei gelindem Frwärmen leicht zu einer farblosen Flüssigkeit auf, welche, nach Verdunstung der überschüssigen Säure in gelinder Wärme, eine

farblose Salzmasse zurückläfst. Bei einer stärkeren Hitze geht noch etwas mehr Säure fort und das Salz wird roth, aber löst sich noch immer farblos im Wasser. Durch noch stärkere Erhitzung erhält man Flufssäure und Vanadinsäure. Es ist unbekannt, ob dabei ein flüchtiges Fluorid gebildet wird. Vanadinsäure, Fluornatrium und rauchende Schwefelsäure geben blos Fluorwasserstoffsäure aus und die Vanadinsäure erstarrt in Mitten des sauren schwefelsauren Kali's.

Vanadinsäure und *Kieselfluorid.* — Kieselflufssäure löst die Vanadinsäure mit rother Farbe auf. Nach dem Verdampfen bleibt eine orangerothe Masse zurück, welche sich im Wasser nicht mehr vollkommen löst; aber es wird davon gelb gefärbt und hinterläfst eine voluminose grüne Masse, welche von Schwefelsäure, unter Entwickelung von Kieselfluorid und Flufssäure, mit rother Farbe aufgelöst wird.

Eisencyanür-Vanadincyanid wird in Form einer schön grünen, flockigen Substanz gefällt, wenn eine saure Vanadinsäure-Lösung mit gewöhnlichem Cyaneisenkalium vermischt wird. Eben so bildet es sich durch Oxydation der gelben Cyanurverbindung an der Luft, ist aber dann basisch. Es ist unlöslich in Säuren.

Sauerstoffsalze.

Schwefelsaure Vanadinsäure. — Um diese Verbindung im gesättigten Zustande zu erhalten, wird Vanadinsäure mit Hülfe von Wärme in Schwefelsäure gelöst, die mit der Hälfte ihres Gewichtes Wasser verdünnt worden, und der Säureüberschufs nachher in möglichst niedriger Temperatur über einer Weingeistlampe verdampft. Wenn das Salz nicht mehr raucht, wird die Lampe weggenommen. Man erhält es dann

in Form kleiner, auf dem Boden des Tiegels zurückbleibender, rothbrauner Krystallschuppen. Diese deliquesciren sehr schnell an der Luft zu einem rostrothen Syrup, der sich, ohne getrübt zu werden, sowohl mit Wasser als mit wasserfreiem Alkohol verdünnen läſst. Beim Aufkochen trübt sich die wässerige Lösung, und, nach Abscheidung des Niederschlages, enthält die Lösung ein saures Salz, welches nach dem Verdampfen einen rothen, scharf sauer schmeckenden Syrup hinterläſst. Ein im Wasser lösliches basisches Salz erhält man durch Auflösen des neutralen blauen Oxydsalzes in Salpetersäure und durch Abrauchen dieser Lösung zur Trockene. Es hinterbleibt eine rothe Salzmasse, welche in der Luft deliquescirt, beinahe farblos sich im Wasser löst, und in welchem die Säure mit $1\frac{1}{2}$mal so viel Basis verbunden ist, als im neutralen Salze. Das erstere dieser basischen Salze ist $\dddot{V}\ \ddot{S}^2$, das letztere $\dddot{V}\ \dddot{S}^3$.

Schwefelsaures Kali und schwefelsaure Vanadinsäure. — Dieses Doppelsalz wird erhalten, wenn man vanadinsaures Kali mit ein wenig Schwefelsäure vermischt, und diese Lösung der freiwilligen Verdunstung überläſst, wobei sie zuerst von Roth in Farblosigkeit übergeht, und nachher gelbe, aus mikroskopischen Krystallnadeln zusammengesetzte Körner absetzt. Diese Krystalle sind sehr träglöslich im Wasser und unlöslich im Alkohol.

Phosphorsaure Vanadinsäure. — Wenn man phosphorsaures Vanadinoxyd in Salpetersäure auflöst und die Lösung in der Wärme so weit verdunstet, bis die Flüssigkeit roth ist und von entweichender Salpetersäure raucht, und wenn man sie dann langsam erkalten

läſst: so schieſst phosphorsaure Vanadinsäure in einer citrongelben Rinde von kleinen zarten Krystallkörnern an. Die erkaltete, saure Mutterlauge ist farblos, liefert aber nach dem Eintrocknen noch etwas Salz. Die Säure kann von dem gelben Salze mit Wasser weggewaschen werden, wonach es sich sehr langsam mit citrongelber Farbe auflöst. Das Salz enthält Krystallwasser, nach dessen Entfernung es strohgelb wird. — Wenn Vanadinsäure direct aufgelöst wird in Phosphorsäure, so erhält man eine rothe Solution, welche nach dem Verdampfen eine rothe deliquescirende Masse liefert.

Phosphorsaures Natron und phosphorsaure Vanadinsäure. — Dieses Doppelsalz erhält man durch Vermischen mit phosphorsaurem und vanadinsaurem Natron, durch Versetzen dieser Auflösung mit Salpetersäure und Verdampfen in gelinder Wärme. Die Lösung wird dabei farblos und setzt während des Verdunstens ein citrongelbes Salz in groſsen Körnern oder warzenförmigen Massen ab, die aus feinen zusammengewachsenen Krystallnadeln bestehen. Sie lösen sich langsam im Wasser, und können durch Auswaschen von der Mutterlauge befreiet werden. Läſst man sie lange im Wasser liegen, so lösen sie sich zu einer gelben Flüssigkeit darin auf, welche beim Verdunsten nicht mehr anschieſst, sondern zu einem blaſsgelben, im Wasser wieder löslichen, Firniſs eintrocknet.

Phosphorsaure Kieselerde mit phorphorsaurer Vanadinsäure. — Dieses, in seiner Art ungewöhnliche, Salz bildet sich während der Operationen zur Ausziehung der Vanadinsäure aus den calcinirten Schlacken, und zieht die Aufmerksamkeit dadurch auf sich, daſs

es glänzende feine Krystallschuppen bildet, die beim Umrühren der Flüssigkeit überall darin herumflimmern, wie das saure margarinsaure Natron in einer Seifenlösung. Nachdem ich durch Analysen die Zusammensetzung desselben einmal kennen gelernt hatte, glückte mir dann auch, es in der Weise zu bereiten, dafs ein Gemenge von phosphorsaurem, vanadinsaurem und kieselsaurem Natron in Salpetersäure aufgelöst und dann so weit verdampft wurde, bis blos eine citrongelbe, breiartige Masse zurückblieb, welche mit ein wenig Wasser angerührt wurde, wobei nun die glänzenden Schuppen zum Vorschein kamen, welche, auf einem Filter gesammelt, zwei oder drei Mal mit eiskaltem Wasser ausgewaschen und zwischen Fliefspapier geprefst wurden. Sie sind ziemlich löslich im Wasser; die Flüssigkeit wird gelb und läfst, nach freiwilligem Verdunsten, das Salz wieder in Krystallschuppen zurück. Von schwach desoxydirenden Einflüssen wird es leicht grün; es enthält Krystallwasser, nach dessen Entfernung es matt strohgelb wird. Es besteht aus

Phosphorsäure	30,0
Vanadinsäure	39,0
Kieselsäure	19,5
Wasser	11,5

was die Formel $\overset{\cdot\cdot\cdot}{Si}^2\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}} + \overset{\cdot\cdot\cdot}{V}^2\,\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\bar{P}} + 6\,\bar{H}$ giebt. Die Analyse wurde in der Weise angestellt, dafs zuerst das Krystallwasser bestimmt, dann das Salz in kohlensaurem Ammoniak aufgelöst wurde, wobei die Kieselsäure zurückblieb. Der Ammoniak-Ueberschufs wurde verdampft, das vanadinsaure Ammoniak gefällt durch Auflösen von Salmiak in der Flüssigkeit, und zuletzt die Phosphorsäure mit einer Mischung von Chlorcalcium und kaustischem Ammoniak niedergeschlagen.

Ich habe allen Grund, zu glauben, dafs noch mehrere andere Säuren, aufser der Phosphorsäure, dergleichen Doppelsalze mit Kieselsäure und Vanadinsäure liefern, und dafs auf diesem Umstande die Hartnäckigkeit beruhe, mit welcher die Kieselsäure der Vanadinsäure in saure Auflösungen folgt. Wenn sie dann bisweilen von Alkalien abgeschieden wird, und man versuch, sie auszuwaschen, so vermindert sie sich und löst sich nach der Hand auf, gleich der Kieselsäure, welche durch Wasser aus Kieselfluorid gefällt wird. Diese ist hierbei niemals frei von Vanadin, was durch wasserstoffschwefelsaure Salze sodann in der Kieselsäure entdeckt wird. Ebenso wird es vor dem Löthrohre sehr leicht aufgefunden.

Arseniksaure Vanadinsäure wird wie das phosphorsaure Salz dargestellt, dem es in Hinsicht auf sein Verhalten vollkommen gleicht, so dafs beide Salze, dem Aussehen nach, nicht von einander unterschieden werden können.

Oxalsäure, *Weinsäure* und *Citronsäure* werden von der Vanadinsäure zersetzt und bilden blaue Oxydsalze. Gleichwohl ist diefs nur Folge von einem Säureüberschufs; könnte die vegetabilische Säure schnell gesättigt werden, so würde wohl keine Zersetzung Statt haben, denn die Auflösung hat anfangs eine gelbe Farbe. Ich habe oxalsaures Vanadinoxyd mit Salpetersäure oxydirt und nachher eingetrocknet, und in dieser Weise ein, im Wasser lösliches, gelbes Salz erhalten, welches zu einer gelben, extractartigen Masse eintrocknete.

Essigsäure löst keine Spur von Vanadinsäure auf; aber *Ameisensäure* löst einen geringen Antheil, wel-

cher nach dem Verdunsten in Form einer durchsichtigen, kaum gelb gefärbten Masse zurückbleibt.

c) Salze, in welchen Schwefelvanadin die Base ist.

In Hinsicht auf diese Salze habe ich blos so viel ausgemittelt, dafs sie existiren, aber keine besondere Untersuchung der einzelnen Salze angestellt. Sie werden erhalten, wenn man schwefelsaures Vanadinoxyd mit einem Schwefelsalze vermischt. Wenn man arsenschwefelsaures Schwefelnatrium, sowohl neutrales, als basisches, d. i. $\overset{\prime}{Na}^{2}\overset{\prime\prime\prime\prime\prime}{As}$ und $\overset{\prime}{Na}^{3}\overset{\prime\prime\prime\prime\prime}{As}$, mit einer Auflösung von schwefelsaurem Vanadinoxyd vermischt, so wird die zuvor blaue Flüssigkeit farblos, aber keine Fällung entsteht. Es scheint daher, das arsenschwefelsaure Schwefelsalz müsse im Wasser löslich, und mindestens in der Auflösung farblos seyn. Dahingegen wird das schwefelsaure Vanadinoxyd vom wolframschwefelsauren Schwefelammonium gefällt; der Niederschlag ist graubraun, und löst sich im Wasser zu einer undurchsichtigen gelbbraunen Flüssigkeit auf, welche, dem Luftzutritt ausgesetzt, nach und nach sich trübt und eine graue Substanz absetzt, die ich nicht besonders untersucht habe, zum gröfsten Theile aber aus Schwefel zu bestehen scheint.

(Beschlufs im ersten Hefte des dritten Bandes.)

Zur Mineralogie und Krystallographie.

1. *Das Rhomboëder der antimonischen Silberblende,*

bestimmt von

August Breithaupt.

Schon längere Zeit sammelte ich an kleinen meſsbaren Krystallen der *antimonischen Silberblende*, welches Mineral ich im Verdachte hatte, daſs es vielleicht, wie die Schörle und Turmaline, triplohektoëdrisch seyn könne. Ich wählte deſshalb — insofern bei derartigen Untersuchungen eine Wahl freisteht — Krystalle, welche dieselbe Gestalt hatten, aber von verschiedenen Gruben und Gang-Formationen.*) Die am häufigsten vorkommende und am besten spiegelnde Gestalt ist das Rhomboëder halber Axenlänge $= -\frac{1}{2}R$. Diese nahm ich an fünf Krystallen von drei Gruben vor, und drei Krystalle waren ganz vorzüglich qualificirt. Ich fand an jedem Individ die drei Polkanten, bis auf eine oder zwei Minuten, im Mittel der Beobachtungen, gleich, und bei allen nur dieselbe Abmessung, nämlich

$$-\tfrac{1}{2}R = 137^\circ\ 54'$$

woraus sich

$$R = 108^\circ\ 39'$$

berechnet. Nach der Progressions-Theorie ist nun

$$R = \tfrac{58}{45}\,\tfrac{1}{2}\,H = 108^\circ\ 39'\ 39''; \ 47^\circ\ 40'\ 43{,}7''$$
$$\text{und } -\tfrac{1}{2}R = 137^\circ\ 54'\ 21''; \ 65^\circ\ 30'\ 6''.$$

*) Von den Freiberger Gruben: Friedrich August Erbst., Beschert Glück Fdgr., und Neue Hoffnung Gottes Fdgr. zu Bräunsdorf.

Meine Erfahrungen würde ich nicht besonders bekannt machen, wenn sie nicht ziemliche Abweichungen von andern hätten.

Hauy nahm $R = 109^\circ\ 28'$ an,
Phillips giebt es $= 108^\circ\ 30'$
und *Mohs* gar nur $= 108^\circ\ 18'$ an.

Da sich nun in den Angaben zwischen *Mohs* und mir eine Differenz von $0^\circ\ 21'$ findet, so wäre es interessant zu wissen, welche Abänderung von jenem untersucht worden; denn dafs es eine Freiberger gewesen, möchte ich sehr bezweifeln, es wäre denn, dafs es eine Silberblende gebe, welche nicht ein Gemenge, sondern eine Mischung aus beiden Specien wäre. Die specifischen Gewichte der, von mir neuerlich untersuchten, Varietäten fielen ganz in die früher angegebenen Grenzen, und sind 5,801 bis 5,841.

Die Primärform der Substanz ist doch nun bestimmt eine hemiëdrische, und die Winkelabweichung von der arsenischen Silberblende gröfser, als ich erst glaubte, nämlich $1^\circ\ 3'$. Jedoch habe ich gleich anfangs das Rhomboëder von $107^\circ\ 36'$ derselben nur als approximativ bestimmt, und wenn es mir gelingt, davon eben so gut mefsbare Krystalle, wie von der antimonischen Specie, zu erlangen, dann hoffe ich die scharfe Bestimmung noch nachholen zu können.

---

2. *Nähere Bestimmung der Krystallform der arsenischen Silber-Blende,*

von

A. Breithaupt.

Die frühere Bestimmung der *Primärform der arsenischen Silber-Blende**) war nur eine approximati-

*) Vgl. Jahrb. d. Ch. u. Ph. 1827. III. 351.

ve, und aus Beobachtungen an Spaltungsgestalten, welche freilich nicht vollkommen genug spiegelten, entnommen. Hiernach war das primäre Rhomboëder $= 107^\circ\ 36'$. Es blieb daher wünschenswerth, diese Formen noch genauer bestimmen zu können, zumal da es selbst zweifelhaft schien, ob und dafs allen Polkanten jener Gestalt einerlei Winkel zukomme. Zwar hätten sich schon längst skalenoëdrische Krystalle hierzu anwenden lassen; allein das Gestreifte ihrer Flächen und am Ende das so Mühsame einer solchen Bestimmung machten dieselbe unräthlich. Kürzlich bot sich eine andere Gelegenheit dar, die defshalb gleich benützt wurde, da der Redaction dieses Jahrbuchs die nähere Bestimmung der antimonischen Silber-Blende erst eingesandt war.

Die Grube *Himmelfahrt* dicht bei der Stadt Freiberg, welche seit wenigen Quartalen mit reichen Anbrüchen edler Geschicke gesegnet ist, liefert vorzüglich *arsenische Silber-Blende*, oft von so dunkeler Farbe, dafs man sie auf den ersten Blick für antimonische Silber-Blende halten möchte, wenn man nicht Farbe des Strichpulvers u. s. w. berücksichtigt. An diesen Varietäten ergiebt sich recht auffällig das Ungeeignete für arsenische Silber-Blende „*lichtes*" Rothgiltigerz substituiren zu wollen. Krystalle sind zwar im Ganzen genommen selten;*) allein einige prachtvolle grofse Drusen sind doch vorgekommen. An den freien Enden ihrer Krystalle bildet sich zuweilen $-\frac{1}{2}R$ d. i. das Rhomboëder halber Axenlänge sehr schön aus, und es war mir vergönnt, unter einigen Hundert frisch ge-

*) Derbe Massen von Faust-Gröfse habe ich in der Grube einige Mal gesehen.

brochenen Individuen, einige zur scharfen Messung geeignete auszuwählen. Hierzu wurden drei Exemplare verwandt, wovon das eine besonders gut spiegelte, die beiden anderen waren noch genügend. Es ergaben die Messungen, nachdem alle Polkanten centrirt waren, im Mittel

$$-\tfrac{1}{2}R = 137^\circ\ 15',$$

bis mit drei, auch einmal mit vier Minuten Abweichung. Hieraus berechnet sich

$$R = 107^\circ\ 48'$$

und dieses entspricht nach der Progressions-Theorie dem Werthe

$$R = \tfrac{21}{16}\ \tfrac{1}{2}H = 107^\circ\ 48'\ 39''; \ 47^\circ\ 8'\ 11''$$

Rückwärts wieder ist nun

$$-\tfrac{1}{2}R = 137^\circ\ 14'\ 33''; \ 65^\circ\ 6'\ 25''.$$

Sind diese Messungen und die Progressions-Theorie richtig und begründet: so kann es keine Silberblende geben, die *genau* aus *einem* Aequivalente antimonischer und *einem* arsenischer zusammengesetzt wäre; denn es giebt kein Mittel aus $\frac{58}{45}$ und $\frac{21}{16}$, welches der Progressions-Zahl entspräche. Dieſs würde jedoch der Fall seyn können, wenn die beobachteten Winkel anders, z. B. 137° 18′, gemessen hätten.

Die Differenz der Rhomboëder beider Silberblenden beträgt nun

$$\text{bei } R = 0^\circ\ 51'\ \ 0''$$
$$\text{bei } -\tfrac{1}{2}R = 0^\circ\ 39'\ 48''$$

in den Winkeln an den Polkanten.

3. *Striegisan*, *eine neue Mineral-Specie*,

beschrieben von

August Breithaupt.

Seitdem die schönen Abänderungen des Lasionits oder Wavellit's von Langen-Striegis, zwischen den Städten Frankenberg und Freiberg, bekannt wurden, fiel mir auch der Striegisan auf, den ich gleich anfangs nicht recht für eine blose Farbenabänderung des ersteren halten konnte. Ich nannte das neue Mineral vorläufig *Striegisan;* und obgleich dieser Name schon im jetzigen Augenblicke nur noch an den *ersten* Fundort (*Striegis* ist der Name der demselben nahe liegenden Dörfer, des Flusses und des Thales) erinnert, so will ich ihn doch beibehalten.

Der *Striegisan* gehört in die Ordnung der Zeolithe. Seine Charaktere sind folgende:

Geringer Glas- bis Perlmutterglanz, im Strich ein wenig glänzender.

Die Farben sind gelblich-, asch- und rauchgrau, haar- und nelkenbraun und graulich schwarz. Das Strichpulver graulich weifs.

An den Kanten durchscheinend bis undurchsichtig.

Als Primärform hat man ein domatisches Prisma anzusehen, $P\overline{\infty} = 106° 46'$, und $\infty P = 125° 25'$, wobei ich die Winkel nehme, wie sie Herr *J. Senff**) am Lasionit gefunden hat; denn es herrscht in der Krystallisation beider die vollkommenste Identität, der vollkommenste und wahrste Isomorphismus, den man sich denken kann. Nicht blos Lagen, sondern auch Krystalle sind aus beiden Substanzen so zusammengesetzt, dafs die eine von der andern vollkommen ergänzt wird.

Die Krystall-Individuen erscheinen als büschel- und sternförmig, sehr dünnstänglich zusammengesetzte Stücke, die in kugliche und nierenförmige Gestalt und dann auch zuweilen in domatische Prismen ausgehen. Die Mittelpuncte der rundlichen Gestalten zeigen den Uebergang des zartfaserigen in den dichten splitterigen Bruch.

---

*) *Poggendorff's* Ann. 1830. St. 3. S. 475. Eigentlich mefsbare Krystalle sind mir nicht vorgekommen.

heit in folgenden Angaben Statt fänden, diese wohl nicht über 4 Minuten betragen. Zugleich füge ich die Charaktere des Epistilbit's bei, und aus der Vergleichung ergiebt sich klar, dafs beide Mineralien zwar verwandte, doch bestimmt getrennte Specien sind, die man in ein Genus vereinigen kann.

Monophan.

1. *Hystatischer* oder *Monophan* i. e. S.	Differenz.	2. *Makrotyper* oder *Epistilbit.*
Domatisches Prisma,		Domatisches Prisma,
$P\overline{\infty} = 111° 56'$, und	2° 11'	$P\overline{\infty}$ 109° 45' und
$\infty P = 134° 46'$.	0° 24'	$\infty P = 135° 10'$.
Spaltbar, brachydiagonal, höchst deutlich.		Spaltbar, brachydiagonal.
Härte $6\frac{1}{2}$ bis $7\frac{1}{2}$.	1	Härte $5\frac{1}{2}$.
Specifisches Gewicht=2,167.	0,08	Spec. Gewicht=2,24 bis 2,25.

Nach Hr. *Rose* ist der Epistilbit $\left.\begin{matrix}C\\N\end{matrix}\right\} S^3 + 3\,AS^3 + 5\,Aq$ und enthält 7,56 Kalkerde, aber nur 1,78 Natron. — Mit wenigen Bröckchen des hystatischen Monophans wurde eine Zersetzung bewirkt; allein die Kleesäure wies keinen Kalkerde-Gehalt nach. Sollte vielleicht die hystatische Specie eine Zusammensetzung aus $NS^3 + 3\,AS^3 + 5\,Aq$ haben? — Wenigstens wäre dann, wie in anderen Fällen, wo sich Kalkerde und Natron in den Grenzen eines Geschlechtes vicariren, das natronische Mineral das kurzaxigere, das härtere und leichtere, dagegen das kalkige das langaxigere, das weichere und schwerere.

Vor dem Löthrohre schäumt der hystatische Monophan sogleich auf, und entwickelt dabei eine lebhafte Phosphorescenz, sodann schmilzt er zu einem schwammigen Email.

5. *Ueber die zinkhaltigen Mineralien aus New-Jersey,*

von

A. Breithaupt.

Es ist bekannt, daſs auf den Eisengruben von Sparta und Franklin in New-Jersey einige zinkhaltige Erze zusammen vorkommen. Ich kenne nun deren vier.

1. In den Angaben über das *zinkische Eisen-Erz* (Zinkeisenerz, Franklinit) finden keine wesentlichen Abweichungen Statt.

2. Nicht so verhält sich's mit dem *rothen Zink-Erz* (Rothzinkerz), welches Hr. *Mohs prismatisch**) nennt, und wovon er ein rhombisches Prisma von 125° angiebt. Obwohl ich schon vor 8 Jahren gezeigt hatte, daſs die Spaltungsgestalt ein *hexagonales* Prisma sey, und diese Beobachtung von *Philipps* gleichmäſsig gemacht worden: so findet sich doch in *Haidinger's* Anfangsgründen der Mineralogie von 1829., S. 172, daſs diese Substanz nach einem rhombischen Prisma von 120° und dessen kurzer Diagonale spaltbar sey. Wie ganz anders ist doch dieselbe Spaltbarkeit bei Apatit, Beryll, Nephelin u. s. w. ausgedrückt?! Selbst noch in *Glocker's* Handb. der Mineralogie von 1831 wiederholt sich S. 533 jene sonderbare Charakteristik. Ueberall ist des Umstandes nicht gedacht, daſs eine sehr dünnschalige Zusammensetzung vorkommt, die in basische Spaltbarkeit übergeht. — Jene drei hexagon-prismatischen Spaltungsrichtungen sind nicht allein *ganz gleichen Werthes*, sondern schneiden sich auch, wie das

*) Dagegen heiſst es vom *Perl-Glimmer*, daſs er rhomboëdrisch sey, obwohl noch Niemand davon ein *R* beobachtet haben, noch beobachten wird, da diese Substanz *sehr ausgezeichnet zwei Axen doppelter Strahlenbrechung* besitzt. Der *Pyrosmalit* aber erscheint auch *optisch* als *hexagonal*. *B.*

Reflexions-Goniometer lehrt, sehr genau unter 120° und 60°. Ueberdiefs hat Herr *Mitscherlich* am künstlichen Zinkoxyd, an dem sogenannten Gichtschwamm der Hohöfen, dieselbe Form beobachtet. Was soll man aber zu dem Festhalten an unrichtigen Bestimmungen sagen, wenn das Richtige längst bekannt ist?

3. Ein drittes Mineral ist der *Tephroit.* Kürzlich hatte ich Gelegenheit denselben nochmals zu untersuchen, und fand, was ich schon früher vermuthet hatte, dafs nämlich die zwei ziemlich gut erkennbaren und gleichwerthigen Spaltungsrichtungen genau rechtwinkelig sich schneiden. Ich konnte dieses durch einige Sonnen-Beobachtungen am Reflexions-Goniometer ermitteln. Sowohl dadurch, als auch durch versteckte Spaltungsrichtungen nach den Flächen einer tetragonalen Pyramide, welche mit dem Prisma parallel gerichtet erscheint, wird es aufser Zweifel gesetzt, dafs der Tephroit *tetragonal* sey. Das specifische Gewicht fand ich früher = 4,104,
neuerlich = 4,116.

4. Mit allen drei Mineralien zusammen findet sich ein viertes neues. Man kann es einstweilen *Zinkmehl* nennen. Es ist matt, gelblich- bis schneeweifs, besteht aus zusammengebackenen staubartigen Theilchen, die sich vom Fingernagel zerkratzen lassen, sich übrigens fein und mager anfühlen. Andere mineralogische Charaktere sind in dem Zustand, in dem das Mineral bis jetzt bekannt ist, nicht zu bestimmen. Aber vor dem Löthrohre hat es ganz die Eigenschaften, die Hr. *Berzelius*, in seinem Werk über den Gebrauch des Löthrohrs, vom *reinen Zinkoxyd* anführt, und defshalb halte ich es auch dafür. Es sitzt in den Klüften des rothen Zink-Erzes und zinkischen Eisen-Erzes, und hat sich wahrscheinlich durch Auslaugung aus denselben gebildet.

Correspondenznachrichten und vermischte Notizen.

1. *Ueber Spatzier's Solanin*,

vom

Hrn. Apotheker *H. Biltz* in Erfurt.*)

Es ist S. 311 ff. vom ersten Bande des neuen Jahrbuchs eine kurze Abhandlung über *Solanin* aus Kartoffeln von Hrn. Apotheker *Spatzier* mitgetheilt. Da mich Alles, was den Namen „*Solanin*“ führt, sehr aufmerksam macht, weil ich selbst lange über diesen Gegenstand vergeblich gearbeitet habe: so las ich die obige Nachricht mit dem gröſsten Interesse, fand aber bald, daſs hier von nichts Anderem die Rede sey, als von dem Ammoniumniederschlage, welchen ich vor einigen Jahren bei meiner Arbeit über Solanin ebenfalls erhalten, untersucht und in *Trommsdorff's N. Journ. d. Pharm.* 18. Bd. 1. Stück S. 218—220 beschrieben habe. Ich suchte nämlich das Solanin aus den Kartoffeln nach *Baup's* Angabe darzustellen, bekam aber kein Alkaloid, sondern, wie oft vorzukommen pflegt, ein Phosphorsalz, und zwar ein allerdings merkwürdiges Zwillingssalz, dessen Basen Kalkerde und Ammoniak waren, und die, auſser der Phosphorsäure, aber noch eine vegetabilische Säure enthielten. Dennoch hielt ich es jetzt für der Mühe werth, den Versuch zu wiederholen; ich wählte dazu den Saft

*) Aus einem Schreiben des Hrn. Verf. vom 10. Juni 1831.

von zwei verschiedenen Kartoffelsaaten, bekam aber dasselbe Salz wieder, sowie auch kohlensaures Natron einen Salzniederschlag lieferte, worin kein Ammonium enthalten war, sondern nur phosphorsaurer Kalk mit einer vegetabilischen Säure, deren Natur ich nicht näher bestimmen kann, bis ich, wenn es die Zeit erlauben wird, eine gröfsere Menge davon untersucht haben werde. *)

---

2. *Ueber Scheidung des Antimons vom Zinn,*

von

Gay-Lussac. **)

Man schlägt das Antimon aus der salzsauren Lösung durch Zinn nieder. Beide Metalle sind nämlich entweder bereits in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, oder sie sind, mit einander legirt, im metallischen Zustande vorhanden. Im letzteren Falle bestimmt man zuerst auf directem Wege das absolute Gewicht der Legirung, und löst sie dann in Chlorwasserstoffsäure, unter allmäligem Zusatze kleiner Quantitäten von Salpetersäure, auf; im ersteren Falle aber, wo die Gewichtbestimmung nicht unmittelbar geschehen kann, fällt man aus einem Theile der Lösung beide Metalle zugleich mittelst metallischen Zinnes nieder, und bestimmt nun durch Wägung des gesammelten Niederschlages die Gesammtmenge des in der Auflösung enthaltenen Metallgemisches. In einem andern Theile der Lösung bringt man sodann eine Zinnstange ein, und befördert durch Erwärmung im Dampf-

*) Vgl. *Döbereiner's* Bemerkung S. 99 des vorliegenden Bandes.

**) Aus den *Ann. de Chim. et de Phys.* Bd. XLVI, S. 222 ff. im Auszuge übersetzt von *Duflos*.

bade die Fällung des Antimons, welche in der Kälte nur sehr langsam vor sich gehen würde. Das Antimon schlägt sich auf dem Zinn in Gestalt eines schwarzen Pulvers nieder, und die Reduction findet vollständig Statt, wenn man nur dafür Sorge trägt, daſs sich immer ein Ueberschuſs an Säure in der Flüssigkeit befindet. Das reducirte Antimon wird gewaschen und im Wasserbade getrocknet.

Diese nahe liegende, einfache Methode ist um so dankenswerther, als selbst *H. Rose* in seinem trefflichen Handbuche der analytischen Chemie (S. 329 der 1. Aufl.) kein anderes, als das mit vielen Schwierigkeiten verknüpfte *Chaudet*'sche Verfahren (*Ann. de Phys.* III. 376) anzugeben vermochte.

---

3. *Ueberoxydirte Chlorsäure als Trennungsmittel des Kali's vom Natrum*,

von

Sérullas.

Sérullas, welcher die überoxydirte Chlorsäure auf eine gefahrlosere Weise, als es bis jetzt bei Befolgung des *Stadion*'schen Verfahrens möglich war, durch Destillation der Chlorsäure, bereiten lehrte, und ferner zeigte, daſs diese Säure durch Destillation mit concentrirter Schwefelsäure in starren krystallisirten Zustand gebracht werden könne, hat auch im Verfolge seiner Untersuchungen gefunden,*) daſs dieselbe Säure ein wichtiges Reagens zur Untersuchung und Trennung des Kali's vom Natron abgeben könne. *Sérullas* fand nämlich, daſs die überoxydirte Chlorsäure mit Kali ein Salz erzeugt, welches 60 Theile Wasser von 15° Tem-

*) Aus dem *Journ. de Chim. med. etc.* Mai 1831. S. 309 im Auszuge von *Ad. Duflos*.

peratur zur Auflösung erfordert, während das entsprechende Natrumsalz vom Wasser in jedem Verhältnisse und auch vom Alkohol aufgelöst wird. Es reicht also hin zu einer Auflösung der beiden Alkalien überoxydirte Chlorsäure zuzusetzen, um daraus sogleich durch gleichzeitige Anwendung von Alkohol jede Spur von Kali als überoxydirtes chlorsaures Kali zu fällen, während das Natron entweder caustisch oder als überoxydirtchlorsaures Salz in der Flüssigkeit zurückbleibt. Die überoxydirte Chlorsäure ist aber nicht allein fähig unter diesen Umständen das Kali abzuscheiden, sondern sie vermag auch dasselbe den stärksten Säuren zu entziehen, so dafs, wenn sie in Auflösungen von schwefelsaurem, salpetersaurem, chlorwasserstoffsaurem, bromsaurem, hydrobromsauren und hydrojodsaurem Kali gegossen wird, sich augeublicklich überoxydirt chlorsaures Kali niederschlägt, und die vorher verbunden gewesene Säure frei wird und mittelst starken Alkohols entfernt werden kann.

---

4. *Einige Bemerkungen über Iodinsäure und iodinsaures Natron und deren Anwendung als Scheidungsmittel.*

*Gaultier de Claubry**) hat durch directe Versuche gefunden, dafs salpetersaure salpeterige Säure (Untersalpetersäure) und Iodsäure, beide in wasserfreiem Zustande mit einander in Berührung gebracht, keine Einwirkung auf einander ausüben, während die salpeterige Säure bei Gegenwart von Wasser augenblicklich in Salpetersäue verwandelt, das Iod reducirt und in Krystallen ausgeschieden wird.

*) Vgl. *Ann. de Ch. et de Ph.* T. XXXXVI. S. 221 ff.

Vielleicht dürfte diese Erfahrung bei gleichzeitiger Benützung der interessanten Beobachtung *Liebig's* über die absolute Fällbarkeit des Baryts durch Iodsäure, ein leichtes Mittel zur Abscheidung und quantitativen Bestimmung des Iods aus Flüssigkeiten abgeben können. Die Resultate einiger in dieser Beziehung angestellter Versuche können in einem der nächsten Hefte mitgetheilt werden.

Herr Prof. *Liebig* hat nämlich die beachtungswerthe Erfahrung gemacht,*) daſs iodinsaures Natron die neutralen löslichen Barytsalze auf der Stelle, oder doch nach wenigen Minuten, in weiſsen Flocken, so vollkommen niederschlage, daſs in der darüber stehenden Flüssigkeit kein Baryt zurückbleibt, während die Auflösungen der Strontiansalze nicht gefällt werden. Das iodsaure Natron bietet mithin ein treffliches und einfaches Hülfsmittel selbst zur quantitativen Scheidung des Barytes vom Strontian dar.

Sérullas empfiehlt, Behufs der Darstellung des iodinsauren Natrons, die wässerige Auflösung des Chloriods im Maximo *unvollkommen* mit Natron zu sättigen, dann mit Weingeist auszufällen, den voluminosen weiſsen Niederschlag vom iodsauren Natron mit Weingeist gut auszuwaschen, in heiſsem Wasser zu lösen und zur Krystallisation zu befördern.

Herr Professor *Liebig* macht auf den unvermeidlichen Verlust von gegen ⅓ des Salzes, dessen Iodin in der geistigen Lösung zurückbleibt, aufmerksam, wenn man das Iodin nicht vollständig mit Chlor (bis zur völligen Umwandelung desselben in Iodinsäure) und das Chloriod, oder die daraus entstandene Salzsäure und

*) *Geiger's* und *Liebig's* Mag. f. Pharm. April 1831. S. 26 ff.

Iodinsäure nicht vollständig mit Natron gesättigt. Er empfiehlt defshalb ein abgeändertes Verfahren, was wesentlich mit demjenigen übereinstimmt, welches, schon ehe Herrn Prof. *Liebig's* Erfahrungen über diesen Gegenstand bekannt wurden, aus gleichen Gründen, und zu demselben Zweck im pharmaceutischen Institute benützt worden ist.

Herr Prof. *Liebig* suspendirt nämlich das Iodin in vielem Wasser und sättigt die Flüssigkeit abwechselnd mit Chlor und mit kohlensaurem Natron, bis durch letzteres kein Iodin mehr ausgeschieden wird, dampft die Flüssigkeit bis auf den zehnten Theil (soll wohl zehnfache Menge heifsen) des angewandten Iodins ein und versetzt sie dann mit der Hälfte ihres Volumens Weingeist; das iodinsaure Natron krystallisirt nun in Form einer compacten, aus sternförmig gruppirten achtseitigen Säulen zusammengesetzten Salzmasse heraus, welche durch Waschen mit Weingeist vom anhangenden Kochsalze befreiet wird. — Wir haben uns überzeugt, dafs die Scheidung beider Salze, fast eben so vollständig und ohne erheblichen Verlust, auch durch blose Krystallisation gelinge, indem das iodinsaure Natron gegen 14 Theile Wasser von mittlerer Temperatur, das Kochsalz aber kaum 2 Theile zur Auflösung erfordert.

Ueberhaupt haben wir Gelegenheit gehabt, uns schon damals von der Richtigkeit des gröfsten Theiles jener Bemerkungen zu überzeugen, welche Hr. Professor *Liebig* a. a. O. über diesen und einige verwandte Gegenstände beigebracht hat. So auch fanden wir die von *Sérullas* vorgeschlagenen Methoden zur Darstellung der Iodinsäure, durch Zerlegung des iodinsauren

Natrons mittelst Kieselflufssäure, oder mit überschüssiger Schwefelsäure, besonders aber das, seiner scheinbaren Einfachheit wegen, vorzugsweise empfohlene Verfahren, durch Waschen des mit Wasser befeuchteten Chloriods im Maximo mit Alkohol, nichts weniger als vortheilhaft, und haben es gleichfalls vorgezogen, diese Säure durch Zersetzung des iodinsauren Baryts mit Schwefelsäure zu bereiten.

Auch als ein allgemeines Erkennungsmittel der vegetabilischen Alkaloide verdient die Iodinsäure, welche damit meist saure, schwer lösliche Verbindungen eingeht, die Aufmerksamkeit der Chemiker; nur vom Morphium wird sie zersetzt und Iodin ausgeschieden, welcher Umstand indefs bekanntlich nichts desto weniger ebenfalls von *Sérullas* zu der Entdeckung des Morphiums zu benützen empfohlen worden ist. Wir haben uns überzeugt, dafs letzteres nur mit grofser Vorsicht geschehen dürfe, da mehrere organische Substanzen, z. B. modificirtes Narkotin*), gewöhnliche und sublimirte Gallussäure**), und gewifs noch manche andere, eine ähnliche zersetzende Wirkung auf die Iodinsäure ausüben, wie das Morphium. Die Wirkung der Säure auf die anderen Alkaloide verdient gleichfalls noch ein genaueres Studium. Aus der Quantität der Niederschläge läfst sich, nach *Sérullas* eigener Angabe, bis jetzt wenigstens noch kein Schlufs auf die Menge des Alkaloides machen, da dieselben Niederschläge oft bald mehr, bald weniger Säure enthalten und Gemenge von Salzen verschiedener Sättigungsgrade zu seyn scheinen. Viel schärfere Resultate gewährt wenigstens bei den China-Alkaloiden die Fällung

*) N. Jahrb. B. I. *S. 218.* **) Vgl. das folgende Heft.

mit Platinlösung.*) Am sichersten ist es, eine weingeistige Auflösung des Körpers anzuwenden, in welchem man ein Alkaloid durch Iodinsäure aufsuchen will; dann aber mufs, wie schon *Sérullas* mit Recht hervorhob, die wässerige Auflösung der Iodinsäure, der auch das Chloriod im Maximo substituirt werden kann, so verdünnt seyn, dafs sie vom Weingeiste nicht etwa selbst gefällt würde. Auch wirkt die Iodinsäure keinesweges mit gleicher Empfindlichkeit auf alle Alkaloide, obwohl selbst von den weniger empfindlichen demungeachtet noch $\frac{1}{8}$ Gran durch einen Niederschlag angezeigt werden soll.

Beiläufig möge der Leser hierbei schlüfslich auch noch darauf aufmerksam gemacht werden, dafs Herr Professor *Liebig* an demselben Orte (S. 41 ff.) eine Prüfung der *Peschier*'schen Entdeckung, das Salicin in ein Alkaloid umzuwandeln, und Salicinsalze darzustellen, eine Entdeckung, welche neuerdings von *J. E. Herberger***) noch weiter verfolgt und ausgedehnt ist, bekannt gemacht hat. *Liebig* fand diese Angaben indefs nicht minder grundlos, als diefs bereits früher von *Braconnot* und *Duflos*, wenigstens in Hinsicht auf *Peschier's* Angaben, geschehen war***), wefshalb denn auch eine wiederholte Prüfung der *Herberger*'schen (keinesweges gröfsere Wahrscheinlichkeit gewährenden) Bestätigung und Erweiterung derselben in unserem Institute nicht unternommen wurde. *A. D.*

*) Vgl. oben S. 310 ff. und S. 312 Anm.

**) *Buchner's* Repertorium XXXVII. 2. 65.

***) N. Jahrb. B. I. S. 214 ff.

Kohlenstoffverbindungen.

1. *Ueber die zwischen Platinchlorid und Alkohol Statt findenden wechselseitigen Zersetzungen, und die daraus entstehenden neuen Körper,*

von

Dr. *W. Chp. Zeise*, *)
Professor der Chemie in Kopenhagen.

Einleitung.

Wenn man erwägt, wie grofs der zersetzende Einflufs des Chlors auf den Alkohol ist, und anderseits, welche lose chemische Verbindung dieser Körper mit dem Platin eingeht: so wird man sich gewifs nicht wundern, dafs die Zusammensetzungen aus Chlor und Platin sich dem Chlor selbst in dieser Beziehung analog verhalten; aber man wird keineswegs im Stande seyn, den Vorgang, so wie den vollständigen Erfolg dieser Einwirkung vorher zu bestimmen. Denn es zeigen die Versuche, welche ich

*) Uebersetzung eines von dem Herrn Verfasser für das Jahrbuch gefälligst eingesandten Schriftchens in lateinischer Sprache: *De Chlorido Platinae et Alcohole vini sese invicem permutantibus nec non de novis substantiis inde oriundis commentatio*, qua festo academico, mense novembri A. 1830 celebrato, prolusit Dr. *Willielmus Christophorus Zeise*, Chemiae Professor in Universitate Regia Hauniensi. *Hauniae* 1830. Typis excudit Director *Ianus Hostrup Schultz*, Aulae et Universitatis Typographus (46 S. in 4. mit 1 Kupfertaf.) von *Ad. Duflos*, Assistenten am pharmaceutischen Institute zu Halle.

im Nachfolgenden darlegen will, dafs hierbei nicht allein Aether, sondern aufserdem noch ein neuer, aus Platin, Chlor, Kohlenstoff und Wasserstoff bestehender, Körper erzeugt wird.

Da in der That die Versuche, welche früherhin über die Einwirkung der metallischen Chloride und des Alkohols auf einander angestellt wurden, diesen Gegenstand fast nur in Beziehung auf die dabei mögliche Erzeugung von Aether berücksichtigten: so könnte es wohl leicht geschehen, dafs wir in der Folge noch bei anderen Chloriden dasselbe Verhalten beobachteten.

Bereits vor fünf Jahren stellte ich einige Versuche an, welche die Grundlage dieser Untersuchung eröffneten und in den *Verhandlungen der königlichen Societät der Wissenschaften zu Copenhagen* für 1825 und 1826 aufgezeichnet sind. Diese Versuche handeln jedoch fast einzig nur von dem, mit so ausgezeichneten Eigenschaften begabten, schwarzen Pulver, welches bei der gegenseitigen Einwirkung von Platinchloridul und Alkohol entsteht. Als ich späterhin andere hierbei zusammentreffende Wirkungen weiter verfolgte, aber hauptsächlich, als ich statt des Chloriduls Chlorid anwandte, beobachtete ich mehrere Erscheinungen, welche eine genaue Erforschung verdienten, und wovon ich auch einige (z. B. dafs das, dem mit Alkohol behandelten Chlorid inwohnende, Chlor zum Theil so innig gebunden sey, dafs es mittelst salpetersauren Silbers nicht ausgeschieden werden könne; ingleichen dafs dieses Chlorid mit dem salzsauren Ammoniak und dem Kalium-

chlorid eigenthümliche Salze erzeuge, welche Kohlenstoff und Wasserstoff in ihrer Zusammensetzung enthalten und sogar entzündlich sind) der genannten Societät mitzutheilen schon längst die Ehre hatte. Durch anderweitige Studien und verschiedene Geschäfte abgehalten, ist es mir erst in diesen letzteren Zeiten gelungen, diese Arbeit einigermaſsen zu vollenden.

Haupterscheinungen, welche durch gegenseitige Einwirkung des Platinchlorids und des Alkohols auf einander erzeugt werden.

§. 1.

Platinchloridul erleidet, wenn es von allem Chloride frei ist und der Versuch bei mittlerer Temperatur angestellt wird, durch Einwirkung des Alkohols gar keine oder nur eine sehr geringe Veränderung. Wird es aber im Destillationsapparate mit Alkohol von 0,823 gekocht, so geht die ursprüngliche grünlichgraue Farbe des Pulvers nach und nach in schwarz über, die Flüssigkeit wird sehr sauer und riecht stark nach Aether, die Menge des letztern ist jedoch so gering, daſs weder aus dem Destillate, noch aus dem Rückstande durch Zusatz von Wasser irgend Spuren davon erhalten werden konnten. Die über dem schwarzen Pulver aufschwimmende Flüssigkeit erscheint fast ganz farblos.

War das angewandte Chloridul nicht rein, sondern enthielt es, in Folge einer unvollständigen Röstung, noch etwas Chlorid beigemischt, so finden einige andere Erscheinungen Statt. Kaum ist nämlich die Beimischung des Alkohols geschehen, so offenbart sich auch schon die Einwirkung durch einen leicht zu

erkennenden Geruch nach Aether, das Chlorid ist nach drei bis vier Tagen, ohne alle Hülfe von Wärme, in schwarzes Pulver verwandelt und die aufschwimmende Flüssigkeit hat eine braune Farbe angenommen. Destillirt man die vom Pulver getrennte Flüssigkeit nahe bis zur Hälfte ab, so findet man, daſs sich eine groſse Menge schwarzes Pulver daraus abgelagert hat.

§. 2.

Man stelle nun mit dem auf gewöhnlichem Wege bereiteten Platinchlorid den Versuch in der Weise an, daſs man einen Theil desselben in ohngefähr zehn Theilen Alkohol von dem bereits bezeichneten specifischen Gewicht auflöst, und die filtrirte Lösung bei gelindem Feuer so lange abdestillirt, bis nur noch der sechste Theil davon übrig ist; man wird alsdann, wenn man die noch sehr gefärbte und noch viel Platin enthaltende Flüssigkeit mittelst salzsauren Ammoniaks prüft, zum häufigsten keine Spur von Chlorid mehr darin entdecken, obgleich sich auch hierbei bald mehr bald weniger von dem schwarzen Pulver abgelagert haben wird, und vom Aether nichts, auſser durch den Geruch, entdekt werden kann; doch darf nicht unerwähnt bleiben, daſs sich sowohl in der abdestillirten Flüssigkeit, als auch in der rückständigen Masse, eine groſse Menge Salzsäure vorfindet. Durch Zusatz des gehörigen Verhältnisses von Kaliumchlorid zu dieser Masse und Verdampfung der Mischung entsteht jenes entzündliche Salz, welches ich bereits erwähnte und im Nachfolgenden *entzündliches Kali-Platinsalz* (*sal kalico-platinicus in-*

flammabilis), nennen werde; es bildet sehr schöne, gelbe Krystalle. Man erhält ein ähnliches Salz, wenn man statt Kaliumchlorid salzsaures Ammoniak anwendet. Die für sich bis zur Trockene abgedampfte braune Flüssigkeit hinterläſst eine ebenso braungefärbte amorphe Masse als Rückstand, worin man jedoch meistentheils kleine, gelbe und schwarze Partikelchen unterscheidet. Bei vermehrtem Feuer braust und schwillt die Masse stark auf, unter Ausstoſsen eines entzündlichen, mit Hydrochlorgas beladenen Dampfes, sie fängt Feuer, ehe noch das Gefäſs glüht, und verbrennt in einem Nu, mit Hinterlassung silberfarbigen, schwammigen Platins. Ich nenne diese Masse der Kürze wegen *rohes entzündliches Chlorid* (*chloridum inflammabile crudum*), die Flüssigkeit aber *rohen Liquor* (*liquorem crudum*).

§. 3.

Macerirt man ein, durch vorsichtige Abdampfung bereitetes, rohes entzündliches Chlorid mit Wasser, so löst sich zwar viel davon auf, aber es bleibt immer eine braune, schlammige Masse zurück. Dieser platinhaltige Absatz enthält, allen Auswaschens ohngeachtet, viel Chlor, und auſserdem allerdings noch Kohlenstoff und Wasserstoff. In einer gläsernen Schale erhitzt, haucht es Hydrochlorsäure aus und hinterläſst endlich, unter Anwendung eines starken Feuers, Platin als Rückstand. Nachdem ein groſser Theil dieser braunen Substanz in der Wärme durch Königswasser aufgelöst worden ist, widersteht der übrige Theil, welcher wohl zuweilen gleich einem flüssigen Harz auf der Flüssigkeit schwimmt, sehr

hartnäckig diesem Lösungsmittel. Untersucht man nach vollendeter Digestion diese Masse näher, so findet man, daſs sie brüchig und entzündlich ist; in einer gläsernen Schale erhitzt, schwillt sie ungemein auf, verbrennt dann schnell und liefert sehr schwammiges Platin als Rückstand. Diese Ueberreste von rohem Chlorid rühren ohne Zweifel zum Theile von reinem Chloride her, welches während des Abdampfens zersetzt worden ist, zum Theil mögen sie aber wohl auch vorher in dem rohen Liquidum, mittelst Salzsäure aufgelöst, enthalten gewesen seyn.

§. 4.

Die durch Maceration des rohen Liquors erhaltene gelblichbraune Flüssigkeit liefert, abermals zur Trockene verdunstet, eine gelbe oder bräunlichgelbe Masse, besonders wenn man durch Auswaschen mit kleinen Mengen Wassers die derselben beigemischte braune, sehr lösliche Substanz daraus entfernt. Durch Zusatz einer groſsen Menge Wassers liefert diese Masse eine gelbe Lösung, jedoch immer mit Hinterlassung von braunen Partikelchen. Eine wiederholte Austrocknung dieser Lösung im luftleeren Raume, mit Zuziehung von kaustischem Kali, liefert diejenige Substanz, welche ich im Nachfolgenden unter dem Namen *entzündliches Platinchlorid* beschreiben werde, so rein, als es nach diesem Verfahren geschehen kann.

Wird der rohe Liquor gleich Anfangs, ohne Beihülfe von Wärme, im luftleeren Raume verdampft, so gewinnt man eine gröſsere Menge reineren Chlorids; es geht aber auch in diesem Falle, während

des Verdampfens, Vieles in jene unlösliche braune Masse über.

§. 5.

Bevor ich jedoch zur weiteren Untersuchung dieser Verbindung schreite, mufs ich noch einige Bemerkungen über die Einwirkung des Chlorids auf den Alkohol vorausschicken. Denn obschon in allen Versuchen, welche ich in dieser Beziehung angestellt habe, sich stets etwas von jenem schwarzen Absatz erzeugte, bevor noch alle Spuren des Chlorids verschwunden waren, so glaube ich doch nicht, dafs dessen Erzeugung zur Umwandelung des Chlorids erforderlich sey; wenigstens ist es gewifs, dafs nach Mafsgabe der Umstände eine verschiedene Menge desselben erzeugt wird, und zwar so, dafs sie bei Anwendung von Chlorid, welches von allem Chloridul frei ist, am unbedeutendsten ausfällt, um so gröfser aber, je mehr das angewandte Chlorid unrein ist.

Das nach der gewöhnlichen Weise, bis zur vollständigen Verjagung der Hydrochlorsäure, inspissirte Chlorid enthält viel Chloridul, wovon der gröfsere Theil durch Vermittelung des Chlorids, nicht blofs vom Wasser, sondern auch vom Weingeist aufgenommen wird. Bei Anwendung eines solchen Chlorids wird wohl schon der vierte und bisweilen auch der dritte Theil in schwarzes Pulver verwandelt, bevor noch die Zersetzung vollendet ist, dahingegen bei Anwendung eines Chlorids, dessen vollständige Austrocknung am Ende im luftleeren Raume, mit Beihülfe von kaustischem Kali, ausgeführt worden ist, zuweilen nicht einmal der hundertste

Theil in jenen Absatz umgewandelt wird. Um dahin zu gelangen, mufs man sich jedoch wohl vorsehen, kein zu grofses Verhältnifs Alkohol anzuwenden und bei der Destillation die richtige Concentration der Flüssigkeit nicht zu überschreiten. Das entzündliche Chlorid wird nämlich selbst vom Alkohol so zersetzt, dafs sich jenes Präcipitat daraus abscheidet. In Folge dieses Verhaltens erscheint es nun höchst wahrscheinlich, dafs die Entstehung von jenem Absatz entweder durch beigemischtes Chloridul, oder durch Zersetzung eines Theiles des entzündlichen Chlorids durch Alkoholüberschufs hervorgerufen werde.

§. 6.

Wiewohl in den meisten Fällen das oben angezeigte Verhältnifs von Alkohol zu dem beabsichtigten Zweck ausreichen dürfte, so tritt doch zuweilen der Fall ein, dafs eine gröfsere Menge desselben nöthig wird. Wenigstens widerstand das Chlorid in einigen Fällen der Einwirkung so hartnäckig, dafs wohl eine drei bis vier Mal wiederholte Auskochung mit neuen, der ersteren gleichen, Mengen Alkohols erfordert wurde. In diesem Falle beschleunigte zuweilen ein kleiner Antheil beigemischten Wassers die Umwandelung, doch verhielt sich dieses nicht constant so. Es ist mir zwar nicht gelungen, die Ursache dieses Widerstrebens vollständig zu enträthseln, doch mufs ich bemerken: dafs es weder der Salzsäure, noch der Salpetersäure, noch der abweichenden Menge des angewandten Wassers allein zugeschrieben werden könne.

§. 7.

Explodirender Platinniederschlag.

Der schwarze, durch Einwirkung des Alkohols auf das Platinchlorid erzeugte, Absatz besitzt, wenn er mit kaltem Wasser (welchem man nach Gefallen eine geringe Menge kaustischen Kali's zugesetzt hat) so lange ausgewaschen, bis die abfliefsende Flüssigkeit kein Chlor mehr enthält, dann im luftleeren Raum ausgetrocknet worden ist, folgende Eigenschaften: Es besitzt ein zum Theil pulveriges, zum Theil flockiges Ansehen, eine vollkommen schwarze Farbe und keinen Geruch. Durch Reibung erlangen einige Theile metallischen Glanz, wogegen andere ihr erdiges Aeufsere beibehalten; in einem passenden Gefäfse dem Feuer genährt, explodirt es bald mit etwas Funkensprühen und Knall, welcher jedoch stets weniger heftig ist, als der, welcher durch eine gleiche Menge Knallgoldes hervorgebracht wird, zuweilen aber doch wenig davon abweicht. Nach der Explosion erscheint der Rückstand aschfarbig und metallisch.

Bringt man ein Wenig von dieser Substanz zwischen mit Alkohol getränktes Papier, so erfolgt alsbald eine schwache Explosion, wobei zum öftersten der Alkohol entzündet wird. Ein darauf geleiteter Strom Wasserstoffgases fängt bald Feuer. Doch entzündet sie den Alkohol nicht mehr, erglühet nur in demselben, wenn sie bereits eine Verbrennung eingeleitet hatte. Auch scheint die explodirende Kraft im Laufe der Zeit zu verschwinden, aber die Eigenschaft den Alkohol zu entzünden verbleibt.

§. 8.

Auf Veranlassung der verschiedenen Arbeiten, welche *Edm. Davy*, *Döbereiner* und ich über die, allerdings auf verschiedenen Wegen erhaltenen, zur Entzündung des Alkohols geeigneten Platinpräparate bekannt gemacht haben, hat Herr Professor *Liebig* *) ebenfalls einige Versuche angestellt, welche ihn zu der Ueberzeugung geführt zu haben scheinen, daſs das in kaustischer Lauge gelöste Platinchloridul beim Kochen mit Alkohol ein schwarzes Pulver absetze, welches, wiewohl es nur aus metallischem Platin zu bestehen scheine, doch beim Zutritte der Luft ein Erglühen im Alkohol herbeiführe, sogar einige entzündliche Substanzen zu absorbiren und selbst im luftleeren Raume zurückzuhalten vermöge, wodurch es auch zuweilen explodirende Eigenschaften erlange. Nach Erwägung dieser Angaben wäre es wohl glaublich, daſs der in meinen Versuchen erzeugte Absatz nichts weiter als metallisches Platin sey, welches mit Alkohol oder einem andern Körper ähnlicher Art verunreinigt ist. Zuweilen verhielt sich wohl die Sache also; aber der Absatz, welchen ich nach der angegebenen Weise erhielt, hat sich meistentheils einer, nur mit metallischem Platin verunreinigten, wahren chemischen Verbindung von Platin, Sauerstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff am ähnlichsten gezeigt. In der That sah ich auch mehrere Portionen dieser Substanz dann noch explodiren, wenn sie vor dem Austrocknen mit Wasser ausgekocht worden waren,

*) *Poggendorff's* Ann. B. XVII. S. 101.

und also den etwa anhangenden Alkohol oder Aether verloren hatten. Zuweilen habe ich auch beobachtet, daſs sich jener Absatz zum Theil in Salzsäure auflösen lasse. Noch mehr, als ich eine geringe Menge von diesem Körper, mit viel Kieselerde vermischt, in einer Glasröhre in der Weise glühte, daſs die hieraus entstehenden flüchtigen Producte gesammelt und untersucht werden konnten, so erhielt ich nicht geringe Mengen einer Luft, welche nur Kohlensäure und ein wenig Wasser enthielt, wenn auch die Mischung vorher, im kochenden Wasserbade, in der Röhre selbst sorgfältig ausgetrocknet worden war.

Hierzu kommt noch, daſs das entzündliche Platinchlorid bei der Digestion mit Kali oder Talkerde ein schwarzes Pulver absetzt, welches meistentheils zwar stärker explodirt, aber im Uebrigen jenem ersteren durch Alkohol erzeugten Absatze so nahe steht, daſs sie sich beide nur durch die gröſsere oder geringere Menge beigemischten metallischen Platins zu unterscheiden scheinen.

§. 9.

In der That scheint es mir auch nicht unangemessen, daſs eine aus Platinoxyd und Kohlenwasserstoff zusammengesetzte Verbindung sich einigermaſsen dem Knallgolde, welches eine Verbindung von Goldoxyd und Wasserstoffazotür ist, ähnlich verhalte. Wie bekannt steht ja das Platinoxyd den sogenannten negativen Substanzen sehr nahe, und dem Kohlenwasserstoffe, welcher nach *Sérullas* *) mit Schwefel-

---

*) *Ann. de Chim. et de Phys.* T. XXX. S. 152.

säure verbunden eine Art des Weinöls darstellt, ist anderseits die chemisch-positive Wirksamkeit nicht fremd, abgesehen von allem Uebrigen, wodurch bereits andere Schriftsteller ihre Ansicht über die positive oder alkalinische Natur des Kohlenwasserstoffs zu begründen versucht haben.

Wenn sich die Sache also verhält, ist leicht begreiflich, auf welche Art auch durch Reaction des schwefelsauren Platinoxyds auf den Alkohol dieselbe Substanz entstehen könne. Denn so wie zwischen den Metallsalzen und den Metallchloriden ohne Zweifel eine, wiewohl noch nicht genügende dargelegte, Grundähnlichkeit Statt findet, so herrscht auch eine solche zwischen jenem Weinöl und dem Chloräther. Es ist daher kein Wunder, wenn der von *Edm. Davy* *) entdeckte platinhaltige Körper dieselben Eigenschaften darbietet, wie jener eben beschriebene Niederschlag; dieser mufs unfehlbar der Erzeugung oder Zersetzung des Chloräthers, jener der des Weinöls zugeschrieben werden.

§. 10.

Was übrigens die Eigenschaft dieser Präparate, Alkohol und Wasserstoff zu entzünden, anlangt, so zweifele ich nicht, dafs hierbei dieselbe Kraft wie bei dem reinen Platin thätig sey, so dafs, wenn wir jene Eigenschaft allein in Betracht ziehen, aller Unterschied zwischen dem von *Liebig* erhaltenen Platina-Pulver und dem nach meinem Verfahren bereiteten Niederschlage vielleicht darin besteht, dafs

*) Journal für Chemie und Physik B. XXXI. S. 340.

dieser, wenn er richtig bereitet ist, vom Weingeist nicht blofs zum Erglühen gebracht wird, sondern dafs er denselben auch entzündet.

Wenn das Präparat diese Eigenschaft besitzen soll, mufs es allerdings ganz von Chlor befreit seyn. Doch bleiben stets Spuren davon zurück, wenn die zu seiner Darstellung verwandte Menge Alkohols zu gering, oder die Digestion nicht lange genug fortgesetzt, oder die Auswaschung endlich nachlässig betrieben worden ist. Diesem Umstand ist es auch meines Erachtens zuzuschreiben, dafs *Liebig* aus dem, mittelst blofsen Alkohols bereiteten, Absatze Spuren von Chlor erhielt, als er ihn in einer erhitzten Glasröhre der Einwirkung des Wasserstoffgases unterwarf. Ueberdem gestattet ja der in Rede stehende Niederschlag, wenn er gehörig bereitet ist, wegen seiner explodirenden Eigenschaft nicht einmal die Anstellung eines Versuchs, es sey denn, dafs man ihn abgebrannt anwendet.

§. 11.

Abgeschreckt durch ihre Unbeständigkeit habe ich mich einer genauen Analyse dieser Substanz enthalten, welche, wie ich bereits erwähnte, stets regulinisches Metall, und zwar in abweichenden Mengen, enthält und sogar durch Auswaschen eine Veränderung zu erleiden scheint, indem dabei wenigstens stets Luftblasen aus derselben entweichen, auch wenn sie vorher mit Wasser ausgekocht worden war. Zuweilen beobachtete ich, dafs schon nach Verlauf einiger Zeit die explodirende Kraft verloren gehe, jedoch mit Beibehaltung der Eigenschaft, den Alkohol zu ent-

zünden. Manchmal besafs sie auch im frisch bereiteten Zustand ein so geringes explodirendes Vermögen, dafs sie nicht sowohl explodirend, sondern nur verplatzend genannt werden konnte, und doch zeigte sich ein solches Pulver nicht selten zur Entzündung des Alkohols geeigneter. *)

---

*) Zur Weingeistentzündung am geeignetsten habe ich das Präparat sehr oft in folgender Weise erhalten: Ein Theil durch mäfsige Erhitzung bereiteten und also von Chlorid nicht gänzlich befreiten Chloriduls wird mit ungefähr acht Theilen Alkohols von 0,819 gut zusammengerieben, die Mischung in eine Retorte gethan, noch vier Theile desselben Alkohols zugefügt und, nach vorgelegter geräumigen Vorlage, so lange gelinde destillirt, bis die anfänglich braune Flüssigkeit, welche während dessen erst grün wird, stark schäumt und, in Folge des niederfallenden schweren Pulvers, zuweilen heftig aufstöfst, eine gelbe Farbe erlangt hat, zu welchem Zeitpuncte gewöhnlich nur der dritte Theil der angewandten Flüssigkeit in der Vorlage übergegangen war. Nach Entfernung der aufschwimmenden Flüssigkeit wird das Pulver mit gröfster Sorgfalt ausgewaschen und im luftleeren Raume getrocknet. Was die Anwendung dieses Körpers anlangt, so mufs man dafür Sorge tragen, dafs er trocken sey und nicht etwa unter Alkohol vom Zutritte der Luft ausgeschlossen werde.

In Folge der oben erwähnten Hindernisse, welche der explodirenden Wirksamkeit des Präparats entgegenstehen, oder die bereits hervorgerufene wieder zerstören, unterliegt die Angabe eines Verfahrens, wodurch stets ein, diese Eigenschaft in ausgezeichnetem Grade besitzendes, Pulver erhalten werden könnte, bei Weitem gröfseren Schwierigkeiten. Doch wird die Arbeit selten fehlschlagen, wenn man jenes Präparat aus dem entzündlichen Chlorid oder dem entzündlichen kalihaltigen Platinsalze, mittelst Zusatz von überschüssigem kaustischen Kali, darzustellen sucht.

Entzündliches Platinchlorid.

§. 12.

Ich habe bereits (§. 4) der Bereitungsweise dieser Substanz, deren Kenntnifs ich zur richtigen Beleuchtung der Umwandelung des Chlorids nothwendig erachtete, Erwähnung gethan. Wünscht man indefs, diesen Körper von allen fremdartigen Stoffen so rein zu erhalten, wie es der Zweck einer genauern Untersuchung erfordert, so mufs ein anderer Weg eingeschlagen werden. Man wird zu diesem Behuf am gerathensten so verfahren, dafs man ihn aus dem reinen entzündlichen Piatinsalmiak (d. h. der Verbindung aus entzündlichem Platinchlorid und Salmiak, wovon weiter unten) darstellt, was auf folgende Weise geschieht: Man tröpfelt in die gesättigte wässerige Lösung dieses Salzes so viel von einer ebenso concentrirten Auflösung des Platinchlorids, als hinreicht, um den Salmiak zu fällen, und läfst nun die vom Niederschlage, mittelst des Filters, schnell getrennte Flüssigkeit im luftleeren Raum, anfänglich mit Zuziehung von Schwefelsäure allein, dann noch von kaustischem Kali langsam verdampfen. Es wird endlich eine Masse übrig bleiben, welche zum Theil amorph, eingetrocknetem Gummi ähnlich, erscheint, zum Theil aber auch kleine zusammengehäufte Knöpfchen darstellt, im Ganzen aber die gesuchte Substanz ist. — Ich ziehe bei dieser Operation den Gebrauch des entzündlichen Platinsalmiaks, dem des entzündlichen Platinkalis vor, weil das gewöhnliche Platinkali vom Wasser in reichlicherer Menge als der gewöhnliche Platinsalmiak aufgelöst wird.

Es enthält also bereitet allerdings stets etwas von dem gewöhnlichen Platinsalmiak (d. h. der Verbindung aus Salmiak und Platinchlorid), welcher nicht ganz unlöslich ist, auch wird man nicht leicht einen Ueberschuſs des beizumischenden Platinchlorids oder des zu zersetzenden entzündlichen Platinsalmiaks vermeiden. Doch werden diese Uebelstände kaum beachtungswerth seyn, wenn man die Lösungen hinlänglich concentrirt anwendet und mit dem Zutröpfeln so genau wie möglich verfährt. Uebrigens kann man auch sowohl das Chlorid, als das entzündliche Platinsalz, wenn eins von beiden im Ueberschusse vorhanden ist, erforderlichen Falles durch kleine Quantitäten Wasser auswaschen, und endlich durch Maceriren der Masse mit einer neuen Menge Wassers das entzündliche Chlorid, mit Hinterlassung des gemeinen Platinsalmiaks ausziehen. Hierbei ist zu bemerken, daſs dergestalt erhaltenes entzündliches Chlorid der Zersetzung während des Verdampfens weniger unterworfen ist, als dasjenige, welches unmittelbar aus dem rohen Liquor bereitet worden, so daſs es sich unversehrt von Neuem im luftleeren Raum austrocknen läſst. Dieser Unterschied rührt ohne Zweifel daher, daſs das entzündliche Chlorid nicht anders als dadurch, daſs man es mit einem andern Chloride verbindet, von den in dem rohen Liquor enthaltenen zersetzenden Körpern vollständig befreit werden kann.

§. 13.

Das reine entzündliche Chlorid ist von überaus blaſsgelber Farbe, welche jedoch, besonders beim

Zutritte des Lichtes, zuerst in braun, dann in schwarz übergeht. Es wird von der Luft nicht feucht, da es vom Wasser ziemlich schwer aufgenommen wird. Vom Alkohol scheint es noch schwieriger aufgelöst zu werden, wenn nicht etwa zugleich eine Säure gegenwärtig ist, wie dieses in dem rohen Liquidum der Fall ist, worin es sich in viel reichlicherer Menge aufgelöst befindet, als es durch bloſsen Alkohol hätte geschehen können. Die mit diesen Flüssigkeiten bereiteten Lösungen behalten ihre gelbe Farbe bei. Der trockenen Destillation unterworfen, stöſst es unter schwachem Aufbrausen viel, aus Salzsäure und Kohlenwasserstoff bestehendes, Gas aus; die rückständige schwarze Masse geht beim nachherigen Erhitzen an der Luft, unter Verbrennung des beigemischten Kohlenstoffs, in metallisches Platin über. Setzt man die unveränderte Masse einem lebhaften Feuer aus, so findet sehr leicht Entzündung Statt.

Die wässerige Lösung trübt sich schnell beim Erwärmen, wenigstens wenn dieſs bis nahe zum Siedepuncte geschieht, und setzt reguliniscbes Platin ab, so daſs nach kurzem Kochen nur noch wenig Metall gelöst bleibt. Wird diese Zersetzung im pneumatischen Apparat ausgeführt, so bemerkt man Entwickelung einer groſsen Menge brennbarer Luft, welche, wenn ich mich nicht täusche, Kohlenwasserstoff ist. (Ich habe sie nur oberflächlich untersucht.) Die in der Vorlage condensirte Flüssigkeit enthält weder Aether, noch Alkohol, riecht aber stark nach Salzsäure.

Die freiwillige Zersetzung erfolgt auch, wenn die Flüssigkeit sich selbst, oder einer mittleren Wärme

überlassen wird, so daſs sich nach einigen Tagen eine schlammige, braune Substanz daraus abgelagert, und sie fast alle Farbe verloren haben wird. Durch Mitwirkung des Lichtes scheint diese Umwandelung beschleunigt zu werden. Enthält die Lösung Salzsäure im Ueberschuſs, so findet sogar im Kochen keine Zersetzung Statt; wie dieses mit der Bildung des entzündlichen Chlorids übereinstimmt, ist leicht einzusehen.

§. 14.

Schüttet man Magnesia zu der Lösung des entzündlichen Chlorids und überläſst die Mischung, unter zuweiligem Schütteln, einer langsamen Einwirkung, so erscheint der Niederschlag anfangs schlammig graubraun, geht aber dann in schwarz über und wird pulverig. Wird dieser platinhaltige Niederschlag, nachdem er mittelst verdünnter Salpetersäure von der beigemischten Talkerde befreiet, dann sorgfältig ausgewaschen und unter der Luftpumpe getrocknet worden ist, im Feuer geprüft, so explodirt er äuſserst heftig.

Die Lösung des entzündlichen Chlorides läſst, mit kaustischem Kali vermischt, eine graubraune, gleichfalls schlammige Masse fallen; ein groſser Theil des Metalls bleibt aber noch aufgelöst und kann nur mit Zuziehung von Wärme gefällt werden.

Wird die mit überschüssigem kaustischen Kali versetzte Flüssigkeit erwärmt, so entsteht ein reichlicher, schwarzer, pulveriger Niederschlag, mit einigen metallischen Schuppen untermischt. Es ist leicht zu bemerken, wie auch während dieser Zersetzung

sich Luft aus der Flüssigkeit entwickelt, jedoch in geringerem Maſse, als wenn die Zersetzung allein unter Mitwirkung von Wärme vollbracht wird. Dieses sorgfältig ausgewaschene und getrocknete schwarze Pulver erscheint zum gröſsten Theil erdig, verpufft stark im Feuer und entzündet den Alkohol. (Vgl. §. 8 u. 11.)

Bedient man sich bei dieser letztern Operation des pneumatischen Destillirapparates, so bemerkt man, daſs die in den Recipienten übergegangene Flüssigkeit einen einigermaſsen talgähnlichen Geruch verbreitet, welchen ich noch in einigen andern, mit dem entzündlichen Platinchlorid angestellten, Versuchen beobachtet habe. Es ist wohl wahrscheinlich, daſs dieser Geruch denselben Ursprung habe, als jener, welchen *Liebig* an einer kaustischen Lauge bemerkte, neben welcher einige Zeit hindurch ein nur leicht verschlossenes Gefäſs, worin sich etwas mit Alkohol befeuchtetes Platin befand, gestanden hatte. *) Als ich bei dieser Zersetzung des entzündlichen Chlorids die Destillation bis zur Trockene fortsetzte, fand ich, bei Anwendung verschiedener Reagentien, durchaus nichts Bemerkenswerthes weder in dem Destillate, noch in der rückständigen Masse.

§. 15.

Tröpfelt man in die Lösung des entzündlichen Chlorids salpetersaures Silberoxyd, so entsteht ein reichlicher Niederschlag, welcher zwar weiſs wie Silberchlorid, aber mit einem Stich in Gelb erscheint, und

---

*) *Poggendorff's* Ann. B. XVII. S. 106.

ein mehr pulveriges als flockiges Ansehen darbietet. War die Fällung genau ausgeführt, so klärt sich die Flüssigkeit leicht ab; hatte man aber zu viel oder zu wenig vom salpetersauren Silber zugesetzt, so geht sie trübe durch das Filter. Die Flüssigkeit besitzt nach dieser Fällung fast dieselbe Farbe wie zuvor; sich selbst überlassen, trübt sie sich nach einigen Minuten freiwillig von Neuem und setzt nach kurzer Zeit eine große Menge schwarzes Pulver ab. Hierdurch geschieht es, daſs, wenn man den durch salpetersaures Silber erzeugten Niederschlag nicht schnell trennt, sich demselben viel von dem platinhaltigen Absatze beimischt, welcher aber doch zurückbleibt, wenn man den Niederschlag mit Ammoniakflüssigkeit macerirt. Es scheint wohl, daſs gleich Anfangs, zugleich mit dem Silberchlorid, eine geringe Menge eines platinhaltigen Körpers gefällt werde, welcher den Niederschlag färbt und das pulverige Ansehen desselben verursacht.

Wird nach schnell vollbrachter Fällung und Filtration die hierdurch erhaltene klare Flüssigkeit erwärmt, so treten fast dieselben Erscheinungen ein, welche ich weiter oben von der unveränderten Flüssigkeit aus einander gesetzt habe, nur daſs hier die Zersetzung viel schneller vor sich geht. Nachdem in dieser Weise fast alles Platin ausgeschieden worden ist, bewirkt ein abermaliger Zusatz von salpetersaurem Silber eine neue Fällung von Silberchlorid. Hieraus geht hervor, daſs (wie ich bereits in der Einleitung erwähnt habe) *in dieser Verbindung ein Theil des Chlors in demselben Zustande, wie in dem metallischen Chlorid, enthalten sey, ein anderer aber sich darin so gebunden befinde, wie in*

jenen Verbindungen, welche wir gewöhnlich als Chlor- und Hydrochloräther bezeichnen, indem diese ebenfalls ihren Chlorgehalt nur nach einer eingeleiteten Zersetzung offenbaren. Und es wird also sehr wahrscheinlich erscheinen, *daſs das entzündliche Chlorid aus Platinchlorid und Kohlenwasserstoffchlorid zusammengesetzt sey*.

Aus dem Nachfolgenden wird man ersehen, wie diese Theorie mit der Analyse des entzündlichen Platinkalis übereinstimmt, wenn man nur auſser dem Platin-Chlorid und Chloridul noch eine dritte Verbindung des Platins mit dem Chlor annimmt.

§. 16.

Ich habe viele Versuche, Behufs der Trennung des oben erwähnten Kohlenwasserstoff-Chlorids im unveränderten Zustande vom Platinchlorid, angestellt. Es wird hinreichen, hier den, in dieser Absicht mit Schwefelwasserstoff unternommenen, Versuch anzuführen, um zu zeigen, daſs diese Trennung, als der Beschaffenheit dieser Körper entgegen, nicht wohl bewerkstelligt werden könne.

Als ich Schwefelwasserstoffgas durch die Lösung des entzündlichen Chlorids leitete, *) so zeigte sich bald eine Erscheinung, welche auf die Zersetzung der ausgeschiedenen Substanz deutete. Es entstand nämlich, gleichzeitig mit dem Eintritte des Gases in die

*) Bemerken muſs ich hier, daſs ich in den nachfolgenden, mit dem entzündlichen Chlorid unternommenen, Versuchen dasselbe nicht immer vollkommen gereinigt angewandt habe; doch zweifele ich nicht, daſs sich das reine Präparat ganz in derselben Weise verhalten haben würde.

Lösung, ein reichlicher Niederschlag von gelber Farbe, wobei ich Gasentwickelung aus der Flüssigkeit selbst bemerkte. Nach vollendeter Fällung erschien die aufschwimmende Flüssigkeit vollkommen farblos. Der gelbe Niederschlag änderte schon in der Flüssigkeit selbst seine Farbe, und war nach der Scheidung durch das Filter und nachheriger Auswaschung schwarz geworden. Als ich diesen Körper, nach vorangegangener schneller Austrocknung im luftleeren Raume, dem Feuer näherte, verprasselte es ebenfalls unter Funkensprühen, was, wie ich nicht zweifele, einer aus der Zersetzung des Kohlenwasserstoffchlorids hervorgegangenen Substanz zugeschrieben werden muſs. Wird es in einer, einer Retorte ähnlichen, Röhre erhitzt, so bemerkt man, wie der Verbrennung ein Entweichen von Schwefel und schwefeliger Säure vorangeht.

Die vom gelben Niederschlage getrennte Flüssigkeit habe ich durch Destillation geprüft, aber ich habe auf diese Weise nichts weiter, als Salzsäure, welche ein wenig Platin mit sich führt, darin finden können.

§. 17.

Noch habe ich das wasserstoffschwefelige Schwefelkalium angewandt, und zwar in der Absicht, das Kohlenwasserstoffchlorid in Kaliumchlorid überzuführen. Da ich aber bald inne wurde, daſs das entzündliche Chlorid nur bei Gegenwart von überschüssiger Säure von dem Schwefelsalze schnell genug präcipitirt werde, so erwartete ich davon keinen Erfolg und gab diese Untersuchungsmethode bald auf. Anführen will ich indeſs, daſs der Niederschlag braun war, ebenfalls schnell schwarz wurde und auch im

Feuer verprasselte. In der davon getrennten Flüssigkeit schien, aufser Kaliumchlorid und freier Salzsäure, noch etwas essigsaures Kali enthalten zu seyn.

§. 18.

Endlich habe ich auch die zur Fällung des Platins auf nassem Wege geeigneten Metalle versucht, und zwar in der Hoffnung, dafs das hieraus entstehende Chlorid des angewandten Metalls neue Aufklärung darbieten würde, mit deren Hülfe es vielleicht möglich seyn dürfte, die Beschaffenheit der muthmafslichen Verbindung näher zu erforschen. Allein als ich unter anderen Kupfer mit der Lösung des entzündlichen Chlorids übergofs, so entging es mir nicht, dafs, zugleich mit der Fällung einer schwarzen Substanz, auch ein langsames Aufbrausen in der Flüssigkeit Statt fand, so dafs ich nicht wohl umhin konnte, auch hier eine Zersetzung des isolirten Körpers zu argwöhnen. Als ich nachher diesen schwarzen Niederschlag im Feuer untersuchte, fand ich ihn ebenfalls explodirend; die Flüssigkeit enthielt fast weiter nichts, als Kupferchlorid.

Bei Anwendung von Quecksilber statt des Kupfers zeigten sich dieselben Erscheinungen, derselbe Erfolg, nur dafs aufserdem noch ein Theil des Quecksilbers in Amalgam überging. Nicht allein bei dieser Fällung, sondern auch in einigen andern Experimenten, welche ich Behufs der Isolirung des Kohlenwasserstoffchlorids unternahm, habe ich einen Geruch nach Aether beobachtet, aber nicht beständig und auch nicht in solcher Menge, dafs er eine weitere Nachforschung gestattet hätte.

Wiewohl also aus diesen Versuchen nicht gerade

zu folgern, daſs Platin das einzige, zur Hervorbringung jener neuen Verbindung geeignete, Metall sey, so scheinen sie doch zu erweisen, daſs dieses Metall hier auf eine ganz besondere Weise wirke.

Entzündliches Kali-Platinsalz.

§. 19.

Es ist bekannt, daſs sowohl das Kaliumchlorid als auch das hydrochlorsaure Ammoniak mit dem Platinchoridul im Wasser lösliche Verbindungen erzeugen. Aber diese Verbindungen, welche vor wenigen Jahren von *G. Magnus* *) mit groſser Sorgfalt untersucht worden sind, liefern rothe Krystalle, welche in Alkohol entweder ganz unlöslich oder doch sehr schwierig löslich sind. Es muſste daher die Erzeugung der gelben, im Alkohol in reichlicher Menge löslichen Krystalle in den weiter oben angeführten Versuchen Veranlassung zu einer weitern Untersuchung geben, wobei ich bald fand, daſs sich das entzündliche Platinchlorid unverändert mit dem Kaliumchloride verbinde. **)

---

*) *Poggendorff's* Ann. B. XIV. S. 239.

**) Aus dem *neunten* Jahresberichte von *Berzelius* S. 162 ersehe ich, daſs dieser berühmte Chemiker bei seinen Versuchen über die Analyse der Platinerze dieses Salz schon auf anderm Wege erhalten und *Magnus* dasselbe einer vorläufigen Untersuchung unterworfen habe. Um Alles, was über unsern Gegenstand bis jetzt bekannt gemacht worden ist, vor Augen zu haben, glaube ich, daſs es nicht unpassend seyn dürfte, die angeführte Stelle hier wörtlich zu wiederholen; sie lautet also: „Bei den vielen Untersuchungen, die ich über die Platinerze anstellte, um darin auf mehrfache Weise die Gegenwart fremder Körper zu entdecken, destillirte ich auch einmal den Alkohol von Auflösungen des Doppelsalzes von Chlornatrium und Platinchlorid ab. Dabei fand ich in dem

§. 20.

Das entzündliche Kali-Platinsalz liefert unter günstigen Umständen sehr schöne und so grofse Krystalle,*) dafs ich deren öfters von mehr als $\frac{1}{2}$ Zoll Länge erhalten habe. Sie sind gelb und fast vollkommen durchsichtig. Mit der Zeit und besonders beim Zusammenwirken von Luft und Licht bedecken sie sich nach und nach mit einer schwarzen undurchsichtigen Rinde. Auch verlieren sie in sehr trockener Luft ein wenig Wasser. Im luftleeren Raume mit Schwefelsäure eingeschlossen, werden sie schnell undurchsichtig, verlieren aber nur dann alles Krystallisationswasser, wenn

---

Rückstand in der Retorte ein eigenes Platinsalz, das ich Anfangs für ein Palladiumsalz hielt. Wird dieser Rückstand, nachdem der gröfsere Theil des Alkohols abdestillirt ist, bei gelinder Wärme abgedampft und in die sehr saure Flüssigkeit Chlorkalium gelegt, so schlägt sich darauf, während es sich auflöst, ein glänzend gelbes Salz in Krystallen nieder. Nachdem man es herausgenommen, aufgelöst und noch einmal krystallisirt hat, bekommt man es in ziemlich regelmäfsigen gelben Krystallen. Dasselbe ist, nach einer vorläufigen Untersuchung von *Magnus*, ein Doppelsalz von Chlorkalium und Platinchlorid mit einer eigenen ätherartigen Substanz. Erhitzt man dieses Salz in offener Luft, so entzündet es sich und verbrennt mit einer rufsenden Flamme. Seine Auflösung in Wasser wird langsam vom Cyanquecksilber gefällt; der Niederschlag ist weifs, sehr voluminos und schwärzt sich am Lichte. Bei seiner Entstehung fährt es oft mehrere Wochen fort, sich zu vermehren, so dafs zuletzt die ganze Masse gelatinirt."

*) Mein sehr werther College, Hr. Prof. *Forchhammer*, welcher auf mein Gesuch die Form einiger derselben untersuchte, fand sie hemiprismatisch, die Winkel des Prisma's selbst 103° 58′, die, welche durch die Flächen des Prisma's und durch die Endfläche gebildet werden, aber 112° 5′; bei ersterer Abmessung betrug die gröfste Abweichung 10′.

sie vorher zu Pulver gerieben worden sind. Einer dem Siedepuncte des Wassers nahe kommenden Wärme ausgesetzt, verlieren sie in der atmosphärischen Luft schnell dieses Wasser, ebenso als wenn sie sich lang im luftleeren Raume befunden hätten. Auf die Zunge gebracht, erregt dieses Salz einen metallischen, zusammenziehenden, lang anhaltenden Geschmack. Es röthet Lackmuspapier. Es liefert gleichfalls gelbe Lösungen. Zur Auflösung erfordert es bei mittlerer Temperatur ungefähr die funfzehnfache Menge Wassers, vom Alkohol ein wenig mehr.

§. 21.

Setzt man dieses Salz in einem offnen Gefäſse der Wirkung des Feuers aus, so bemerkt man, daſs seine Farbe bald in schwarz übergeht, und zwar, wenn ich nicht irre, bei einer 200° nicht übersteigenden Temperatur; vermehrt man hierauf die Hitze noch mehr, so wird Hydrochlorgas entwickelt, welchem (wie beim bloſsen entzündlichen Chloride) brennbare Luft beigemischt ist; nach vollendeter Verbrennung ist endlich alles in eine aschfarbige Masse verwandelt. Uebrigens wird hier bei Anwendung eines, von seinem Krystallisationswasser vollkommen befreieten, Salzes durchaus kein Aufbrausen bemerkt (vgl. §. 13). Aus dem aschfarbigen Rückstande zieht Wasser nicht allein Chlorkalium aus, sondern auch, selbst bei vorher angewandtem stärksten Feuer, ein wenig kalihaltiges Platinsalz, so daſs man, aus der mittelst Wärme bewirkten Zersetzung des Salzes, durchaus keinen Vortheil für die Analyse desselben zu erzielen vermag. Als ich mit Anwendung des pneumatischen Destillirap-

parates das Salz in der Weise behandelte, daſs ich nicht eher starkes Feuer anwandte, als bis ich durch die Wärme des kochenden Wassers kein Wasser mehr daraus ausscheiden konnte, habe ich nachher weiter keine Spur von Feuchtigkeit bemerkt. Es ist aber sehr schwierig, das in eine Retorte eingeschlossene Salz so weit auszutrocknen. Vielmehr begegnete es mir mehrere Male, daſs, als ich diesen Versuch mit verschiedenen Mengen des Salzes, welche ich für vollkommen ausgetrocknet hielt, anstellte, in dem Augenblick, als bei verstärktem Feuer die chemische Zersetzung der Masse begann, eine so groſse Menge Feuchtigkeit erschien, daſs ich nicht zweifelte, es enthalte das Salz eine gewisse Menge Wasser, welche nur bei beginnender Zersetzung ausgetrieben werden konnte. In der That, wenn man nicht also verfährt, daſs man das Salz, auch dann, wenn es durch eine vorläufige Operation bereits gut ausgetrocknet worden ist, schnell in die Retorte bringt, eine Zeit lang der Temperatur des kochenden Wassers aussetzt und die erscheinende Feuchtigkeit zuweilen entfernt: so wird bei Anwendung einer stärkeren Hitze, wo sich die Masse schwärzt, von Neuem Feuchtigkeit sichtbar werden; welcher Umstand mir wohl eine eigenthümliche Anziehung des trockenen Salzes zu dem ausgeschiedenen Wasser zu beweisen scheint.

Uebrigens dürfte es vielleicht nicht überflüssig seyn, hier noch beizufügen, daſs die Masse während der Röstung, beim Ausschlusse der Luft, keine Feuererscheinung darbietet, und daſs die Gaserzeugung (Hydrochlor- und Kohlenwasserstoffgas) bei ihrer Zerse-

tzung stets schon aufgehört hat, bevor sie noch die Rothglühhitze erreicht.

§. 22.

Das in Wasser gelöste entzündliche kalihaltige Platinsalz erleidet fast dieselbe Umwandelung, wie das bloſse entzündliche Chlorid (§. 13), nur daſs es in mittlerer Temperatur allerdings weniger schnell zersetzt wird; ein Umstand, welchen wir darauf beziehen müssen, daſs dieses Salz, ungeachtet es im trockenen Zustand eine Temperatur von 100° zu erleiden vermag, und dabei nur Wasser verliert, aufgelöst schon bei einer Temperatur von ungefähr 99° in Ansehung seiner Elemente eine Zersetzung erleidet. Doch bleibt auch hier immer etwas Platin aufgelöst zurück.

Eine hauptsächliche Beachtung verdient noch hier die Wirkung der beigemischten Salzsäure. Eine gewisse Quantität dieser Säure zu der Lösung des entzündlichen Salzes zugesetzt, bewirkt in der That, daſs sich auch bei einer einen Tag lang fortgesetzten Kochung nicht die geringste Anzeige einer Zersetzung darbietet. Daher ereignet es sich auch, daſs die Krystalle dieses Salzes, wenn sie mit Salzsäure verunreinigt sind, Farbe und Glanz lange beibehalten (vgl. §. 20).

Schwefel- und Salpetersäure zu dieser Lösung gesetzt, bringen fast dieselbe Wirkung hervor, wobei jedoch zu bemerken ist, daſs bei Anwendung von Salpetersäure nichts von dem gemeinen kalihaltigen Platinsalz erzeugt wird.

Reichlicher Zusatz von Kaliumchlorid scheint die Zersetzung einige Zeit zu verzögern.

§. 23.

Beim Zusatze von kaustischem Kali zu der Lösung des entzündlichen kalihaltigen Platinsalzes zeigt sich anfänglich keine Veränderung; nach Verlauf von ungefähr 20 Minuten bemerkt man Ausscheidung einer schlammigen braunen Substanz, und die Flüssigkeit erscheint nun schon fast farblos. Wird sogleich nach geschehener Mischung die Flüssigkeit erwärmt, so bemerkt man ganz dieselben Erscheinungen, welche ich schon beim entzündlichen Chlorid erwähnt habe (§. 14), so dafs auch auf diesem Wege jener explodirende Absatz bereitet werden kann.

§. 24.

Ammoniakflüssigkeit übt hier eine eigenthümliche Wirkung aus. Sobald davon nämlich etwas in die Lösung des entzündlichen kalihaltigen Platinsalzes gegossen wird, so entsteht alsbald ein weifser voluminoser Niederschlag. Ich habe diesen Niederschlag noch nicht untersucht, theils wegen Mangel an Zeit, theils wegen der zu geringen Menge, welche mir davon zu Gebote stand, doch habe ich gefunden, dafs er nicht ganz im Wasser unlöslich ist, auch vom warmen eine viel geringere Menge als vom kalten zur Lösung erfordert; dafs es ferner im Feuer leicht zersetzt wird und, nach hinlänglichem Erhitzen in offenen Gefäfsen, viel Platin als Rückstand hinterläfst. Ich weifs nicht, inwiefern dieser Körper jener weifsen Substanz verwandt ist, welche, nach *Fischer's* Zeugnifs, *) aus der Lösung

---

*) *Berzelius's* Jahresbericht 1830, entlehnt aus *Kastner's* Archiv B. XIV. S. 150, welches Buch ich nicht zur Hand habe.

des gemeinen Platinsalmiaks in erhitzter Ammoniakflüssigkeit, nicht allein durch Säuren, sondern auch durch Alkalien und Salze gefällt wird.

§. 25.

Untersucht man die Beschaffenheit dieses Salzes mittelst salpetersauren Silbers in derselben Weise, wie ich es §. 15. aus einander gesetzt habe, so beobachtet man dieselbe Erscheinung und denselben bemerkenswerthen Erfolg.

§. 26.

Wasserstoffgas wirkt auch bei gewöhnlicher Temperatur sowohl auf nassem, als auf trockenem Weg auf dieses Salz ein. Läſst man nämlich einen Strom von diesem Gase durch die Lösung des entzündlichen kalihaltigen Platinsalzes streichen, so findet bald Ausscheidung metallischen Platins Statt, wovon der gröſste Theil ausgeschieden wird, wenn man die Operation eine Zeit lang fortsetzt; doch bleibt auch in diesem Fall immer etwas zurück. Wenn man, um auf trockenem Wege zu verfahren, das Gas über vorher zerriebenes, in kochendem Wasserbad ausgetrocknetes und nach gewöhnlicher Art in eine horizontale Glasröhre eingeschlossenes Salz leitet, so bemerkt man insgemein geringe Spuren von Feuchtigkeit, und zwar in dem Augenblicke, wo das Wasserstoffgas, das Salz berührend, Wärme erregt und dessen Farbe in schwarz umändert (vgl. §. 21). — Die vollständige Zersetzung des Salzes erfolgt jedoch erst mit Beihülfe der Wärme.

§. 27.

Chlor wirkt auf trockenem Wege, bei gewöhnlicher Temperatur, nicht auf unser Salz ein. Unterwirft

man es jedoch in einer Glasröhre, welche mit Recipienten und zur Gasleitung geeigneten Röhren in Verbindung steht, der Einwirkung des Chlors unter Mithülfe der Wärme, so findet eine bemerkenswerthe Erscheinung Statt. Es wird nämlich nicht allein Salzsäure erzeugt, sondern man erhält auch in der Vorlage zuerst etwas Feuchtigkeit und darauf farblose Krystalle, welche flüchtig sind und einen aromatischen Geruch verbreiten, so dafs man, mit Berücksichtigung der übrigen vorkommenden Umstände, nicht leicht zweifeln wird, dafs dieser krystallinische Körper Chlorkohlenstoff sey. Denn es ist bekannt, dafs dem Chlorkohlenstoffe jene Eigenschaften zukommen, so wie es nicht minder gewifs ist, dafs diese Verbindung der Einwirkung des Chlors auf den Chloräther, das heifst, der Verbindung aus Chlor, Wasserstoff und Kohlenstoff, ihre Entstehung verdanke. Leitet man Chlorgas in die Lösung des entzündlichen Salzes, so nimmt man Entwickelung eines Geruches nach Aether wahr.

Iod und Brom bringen in der wässerigen Lösung des Salzes dieselbe Wirkung hervor.

§. 28.

Ich will nun von der Darstellung des entzündlichen kalihaltigen Platinsalzes ausführlicher handeln. Durch viele darauf bezügliche Arbeiten belehrt, schreibe ich hierzu folgende Verfahrungsweise als sicher vor:

Zu dem gehörig bereiteten rohen Liquidum *) (wel-

*) In Bezug auf die Bereitung dieser Flüssigkeit (§. 2) dürfte es nicht unangemessen seyn, zu erinnern, dafs man sehr vorsichtig verfahren müsse, sobald sich eine

ches so beschaffen ist, dafs eine concentrirte Lösung von Kaliumchlorid weiter keine Fällung mehr darin hervorbringt) das man vorher mit ungefähr der vierfachen Menge Wassers verdünnt und von dem Absatz abgegossen hat, mische man zerriebenes Chlorkalium in solchem Verhältnisse hinzu, dafs auf vier Theile in Arbeit genommenen trockenen Chlorides ein Theil Kaliumchlorid komme. Sobald dieses in der Flüssigkeit aufgelöst seyn wird, (wobei man auch nöthigen Falls eine gröfsere Menge Wasser zusetzen kann) engt man die Lösung bei gelindem Feuer bis auf ungefähr den dritten Theil ihres Raums ein. Während des Erkaltens gesteht schon das Ganze zu einem gröfstentheils aus braunen Krystallen bestehenden Kuchen; man durchsticht diesen, giefst die rückständige mehr gefärbte, sehr saure Flüssigkeit ab, und löst die Krystalle in Wasser auf. Hierbei zeigen sich meistentheils einige bräunlichrothe, krystallinische Körner, von denen ich nicht weifs, ob sie Iridium enthalten, denn sie zeigten sich auch in den Versuchen mit solchem Chloride, worin ich nichts von diesem Metall entdeckt hatte.

Man verdampfe jetzt diese neue Lösung abermals bis zum dritten Theil, gegen das Ende bei sehr gelindem Feuer. Während des Erkaltens bilden sich sehr schöne Krystalle; diese werden, nach vorheriger Trennung von der rückständigen Flüssigkeit und nach Auswaschen mit kleinen Mengen Wassers, von Neuem auf-

---

gewisse Menge des schwarzen Pulvers am Boden des Gefäfses abgelagert hat, indem alsdann zuweilen heftiges Aufstofsen Statt findet, wodurch ein grofser Theil der Flüssigkeit in die Vorlage übergeschleudert werden könnte.

die Beschaffenheit und Mischung des Chloräthers und einiger anderen Verbindungen dieser Art, auf deren Erforschung *Despretz*, *Sérullas*, *Hennel*, *Dumas*, *Boullay*, *Morin* u. a. in den neuesten Zeiten große Mühe verwandt haben, Licht verbreitet werden könnte.

§. 30.

Da ich zu verschiedenen Untersuchungen abweichende Mengen des Salzes austrocknen mußte, so habe ich mich dieser Gelegenheit oft zur Erforschung seines Wassergehaltes bedient und in dieser Beziehung viele Versuche angestellt.

Versuch 1, 2 *und* 3.

Das von aller anhängenden Hydrochlorsäure befreite Salz wurde in Pulver verwandelt und mit Zuziehung von Schwefelsäure so lang im luftleeren Raum erhalten, bis keine Abnahme des Gewichtes weiter Statt fand. Nach 36 Stunden, wo dieses erreicht war, betrug der Rückstand von

1.	8,208 Grm.	7,771 Grm.	=	94,676 wasserfreies Salz 5,324 Wasser
2.	2,264 »	2,162 »	=	95,4947 4,5053
3.	1,52 »	1,448 »	=	95,263 4,737.

Versuch 4.

Als ich in der Folge die Erfahrung gemacht hatte, daß das Salz mit Hülfe von kochendem Wasser in kurzer Zeit zu demselben Puncte der Trockenheit zurückgeführt werden könne, welchen es erlangt, wenn es lange Zeit im luftleeren Raum erhalten wird (vgl. §. 20): so erwärmte ich 4,89 Grm. des zerriebenen Salzes in einem, mit kochendem Wasser auf eine schick-

liche Weise umgebenen, Platintiegel so lange, bis es an Gewicht nicht ferner abnahm, was ungefähr eine halbe Stunde dauerte. Es blieben 4,625 Grm. zurück; dieſs giebt für 100 Theile:

94,785 wasserfreies Salz
5,215 Wasser.

Versuch 5.

Zur Austrocknung des Salzes mittelst kochenden Wassers wurde in diesem Versuch ein, zur Ausführung von dergleichen Austrocknungen passender, Apparat angewandt, nämlich eine Glasröhre von geringem Gewichte, welche in der Mitte zu einer Kugel ausgeblasen, an beiden Enden offen war; sie wurde über ein kupfernes Gefäſs so gelegt, daſs die über die Wände des Gefäſses hinausragenden Enden einen Winkel von einigen Graden mit dem Horizonte bildeten, die Kugel aber, welche die auszutrocknende Masse enthielt, vom Wasser umgeben war.

2,2715 Grm. hinterlieſsen 2,154 Grm. $= \begin{cases} 94,827 \\ 5,173. \end{cases}$

Versuch 6.

Ein Jeder wird gern zugeben, daſs der Unterschied zwischen diesen Resultaten von sehr geringem Belang ist; die Sache scheint sich aber anders zu verhalten in einem Versuche, wo ich Krystalle von seltener Gröſse und Schönheit anwandte. 1,606 Grm. von diesen, eine hinlängliche Zeit im unzerkleinerten Zustand im luftleeren Raum erhalten, wurden nämlich auf 1,519 Grm. reducirt, von denen 1,505 Grm., abermalig im *vacuo* aufgestellt, sich wiederum bis auf 1,486 Grm. verminderten, so daſs wir hier

93,3873 wasserfreies Salz und
6,6127 Wasser

in 100 Theilen erhalten; eine Abweichung, welche, falls sie unrichtig ist, meines Erachtens nicht sowohl der hier überaus einfachen Verfahrungsweise, als vielmehr der, von großen Krystallen schwieriger zu trennenden, Hydrochlorsäure zugeschrieben werden muſs.

§. 31.

Weil das im entzündlichen Platinkali enthaltene Platin durch bloſses Glühen nicht vollständig vom Chlor befreit werden kann, so habe ich Kali zu Hülfe genommen. Ich mischte zu diesem Behuf in einem Porcellantiegel eine gewogene Menge des trockenen Salzes sorgfältig mit einer groſsen Menge kohlensauren Kalis, und bedeckte auſserdem die Mischung mit einer Lage desselben kohlensauren Salzes, damit während dem Glühen nichts von der Salzsäure verloren gehe. Also vorgerichtet erhitzte ich den Tiegel anfangs gelinde, und vermehrte dann das Feuer, bis die weiſsglühende Masse nach und nach zu flieſsen begann. Als der Tiegel wieder erkaltet war, macerirte ich die Masse zuerst mit Wasser allein, dann mit einem Zusatze von Salpetersäure, damit nichts von dem Kali, vielleicht dem Platinoxyd anhangend, zurückbleibe. Nachdem ich mit dem Aufgieſsen von frischem Wasser und dem Abgieſsen der gesättigten Flüssigkeit so lange fortgefahren, bis kein Kali mehr übrig war, so glühte ich die in dem Tiegel zurückgebliebene, aus Platin und etwas Kohle bestehende, Masse in demselben Tiegel so lange, bis weiter kein Gewichtsverlust mehr Statt fand. Weil es nun schwer zu vermeiden war, daſs nicht zugleich mit dem abgegossenen Wasser auch einige Flocken Platin fortgeführt wurden, so habe ich dieselben

in den Fällen, wo sie wegen schwieriger freiwilliger Ablagerung der übrigen Masse nicht zugefügt werden konnte, auf einem kleinen Filter gesammelt und dieses nachher eingeäschert. Durch Rechnung erhielt ich hiernächst das Gewicht des in dem, in Untersuchung genommenen, Salze enthaltenen Platins. Noch ist dabei nothwendig die Vorsicht zu gebrauchen, nicht eher, als nach vollständiger Entfernung des Kaliumchlorides, Salpetersäure anzuwenden, damit nicht etwa, durch wiedererzeugtes Königsscheidewasser, von Neuem etwas Platin aufgenommen werde.

Um nun das Gewicht des Chlors zu finden, sättigte ich die abgegossene und nöthigenfalls filtrirte Flüssigkeit mit Salpetersäure, fällte sie mit salpetersaurem Silber, und erhitzte das daraus entstandene, wohl ausgewaschene und ohne Hülfe eines Filters gesammelte Chlorsilber bis zum Fluſs, und bestimmte alsdann dessen Gewicht.

Nachdem ich also im Allgemeinen den bei der Untersuchung befolgten Gang bezeichnet habe, gehe ich nun zur Mittheilung der einzelnen Resultate über.

Versuch 1.

2,026 Grm. des Salzes gaben 1,04 Grm. Platin, 100 Theile also

51,3326 Platin.

Das Gewicht des von derselben Salzmenge gelieferten Chlorsilbers war gleich 2,325 Grm. Wenn nun nach *Berzelius* dieses Chlorid aus 1351,607 Silber und 442,65 Chlor zusammgesetzt ist: so enthalten jene

2,325 Grm. 0,57359 Grm. Chlor, woraus für 100 Theile des Salzes

28,3119 Chlor

hervorgehen.

Versuch 2.

Von 1,555 Grm. des Salzes wurden 0,795 Platin und 1,798 Chlorsilber erhalten; daher, wenn in diesen letzteren 0,44476 Grm. Chlor enthalten sind, für 100 Theile

51,254 Platin
28,563 Chlor.

§. 32.

In der Absicht, noch auf anderem Wege die Menge des Platins und zugleich die Menge des Kaliumchlorides, so wie des von letzterem unabhängigen Chlors zu bestimmen, schlug ich nun folgendes Verfahren ein: Ich nahm eine Glasröhre, deren mittlerer Theil zu einer Kugel ausgeblasen worden war, in die ich das zur Untersuchung bestimmte Salz eintrug, und bestimmte dessen Menge, nach in der Kugel selbst bewirkter vollkommener Austrocknung, durch Wägung sammt der Röhre, deren Gewicht bereits vorher bekannt war. Das eine Ende des Apparates brachte ich nun mit einer Vorrichtung in Verbindung, welche zur Darstellung von Wasserstoffgas, so wie zur Reinigung desselben durch Aetzlauge und Austrocknung durch Calciumchlorid dienen sollte, während ich das andere Ende mit einer zweiten gebogenen Röhre verband, die in eine weite Retorte mündete, deren Hals wiederum in einen tubulirten Recipienten sich endigte, aus dessen Tubus eine lange, aber enge Röhre hervortrat. Retorte und Recipient enthielten beide etwas Ammoniakflüssigkeit. Nach dieser Vorrichtung leitete ich

nun das aus Zink und Schwefelsäure entwickelte Wasserstoffgas über das Salz, anfänglich ohne zu erhitzen, später aber, indem ich unter fortwährendem Zuströmen des Gases die Kugel immer mehr und endlich bis zum vollen Rothglühen so lang erhitzte, als sich noch Salzsäure zu entwickeln schien. Hierbei ist es nothwendig, die Erhitzung nicht bis zum Erweichen des Glases zu treiben, wodurch es mit dem Platin zusammensintern und die nachherige Gewichtsbestimmung sehr erschwert werden würde.

Wie schwierig es sey, das mit einer andern, nicht absorptionsfähigen, Luft vermischte Hydrochlorgas aufzufangen, davon habe ich mich durch obigen Versuch gewiſs überzeugt; denn von dem, Behufs dieser Operation zusammengesetzten, Apparate war in der That kein Theil überflüssig, wie daraus hervorgeht, daſs, bei etwas zu schnellem Einströmen des Wasserstoffgases, in der obern Oeffnung der längeren Röhre des Recipienten augenblicklich Nebel sichtbar wurden.

Als, nach vollendeter Zersetzung, die Röhre unter fortdauerndem Zuströmen von Wasserstoffgas erkaltet war, goſs ich die Ammoniakflüssigkeit zusammen und wusch die Theile des Apparates, worin noch Rückbleibsel derselben vermuthet werden konnten, sorgfältig aus.

Die vermischten und mit Salpetersäure gesättigten Flüssigkeiten wurden mit salpetersaurem Silber gefällt, und auf gewöhnlichem Wege das daraus hervorgegangene Chlorid bestimmt.

Um nun die feste, aus Kaliumchlorid, Platin und etwas Kohle bestehende, Masse schnell und ohne allen

Verlust, so weit dieses möglich war, auszuziehen, tauchte ich die Röhre in verticaler Richtung vollständig unter Wasser. Nachdem hierdurch und mit Hülfe einiger andern Handgriffe, deren nähere Erwähnung ich für überflüssig halte, das Kaliumchlorid in Wasser aufgelöst worden war, sammelte ich die rückständige Masse auf ein kleines Filter, und bestimmte alsdann, nach vorgängigem vorsichtigen Aussüſsen und Verbrennen des Filters in einem Porcellantiegel, die Menge des ausgeschiedenen Platins.

Das Wasser, worin das Kaliumchlorid aufgelöst war, wurde vorsichtig verdampft, zuletzt durch Glühen vollständig verjagt und der Rückstand gewogen.

Resultate des ersten Versuchs.

1,431 Grm. des Salzes lieferten 0,722 Grm. Platin, 0,28 Grm. Kaliumchlorid und 1,065 Grm. Chlorsilber, worin 0,26274 Chlor enthalten sind; dieſs giebt also für 100 Theile des Salzes:

50,4535 Platin
19,5661 Chlorkalium
18,3610 Chlor.

Wenn wir mit *Berzelius* die Zusammensetzung des Kaliumchlorids = 489,916 Kalium und 442,65 Chlor annehmen: so erhalten wir für jene 19,5661 Chlorkalium 9,2876 Chlor, und bei Hinzurechnung der übrigen 18,361 im Ganzen 27,6486.

Resultate des zweiten Versuchs.

1,281 Grm. des Salzes gaben 0,643 Grm. Platin und 0,261 Grm. Chlorkalium, also für 100 Theile des Salzes

50,198 Platin
20,375 Kaliumchlorid.

Resultate des dritten Versuchs.

1,094 Grm. des Salzes lieferten 0,575 Grm. Platin und 0,216 Grm. Kaliumchlorid, 100 Theile also

52,5659 Platin
19,74406 Kaliumchlorid.

In den zwei letzten Versuchen habe ich die quantitative Bestimmung des, durch Wasserstoffgas ausgeschiedenen, Chlors unterlassen, indem doch in Hinsicht auf äufserste Genauigkeit der Erfolg immer ungewifs seyn wird, da nach *H. Rose's* Zeugnifs das Silberchlorid in einer, salpetersaures Ammoniak haltigen, Flüssigkeit nicht ganz unlöslich ist. *)

Der Unterschied, welcher in diesen Versuchen in der Menge des Platins obwaltet und der ohne Zweifel gröfser ist, als er eigentlich seyn sollte, mufs hauptsächlich daher abgeleitet werden, dafs es nur im dritten Versuche gelang, das Anhaften des Platins am Glas und überhaupt jeden merklichen Verlust zu vermeiden.

§. 33.

Es bliebe nun noch der bei weitem schwierigere Theil dieser Untersuchung übrig, nämlich die Erforschung des in dem entzündlichen Platinkali enthaltenen Kohlenstoffs und Wasserstoffs. Da ich hoffen konnte, dafs der in den Versuchen des vorhergehenden §. gefundene Unterschied zwischen dem Gewichte des angewandten Salzes und dem der rückständigen Masse hierbei wenigstens ein Mittel zur Bestimmung des Kohlenstoffgehalts abgeben könnte, so notirte ich im ersten und zweiten Versuche diesen Unterschied; ich überzeugte mich aber nachher, dafs stets etwas Kohlenstoff

*) *Poggendorff's* Ann. Bd. VI. S. 207.

entweiche und die Wägung daher vergebens gewesen sey. Was also die Bestimmung des Kohlenstoffs anlangte, so durfte man sich nur bei einer durch Kupferoxyd vorgenommenen Analyse beruhigen, womit noch, wie die Folge ergab, eine zweite Hülfsmafsregel verbunden werden mufste, indem sich zeigte, dafs die Kohlensäure fast immer mit brennbarer Luft vermischt war. Ob die Ursache dieses Uebelstandes darin gesucht werden müsse, dafs hier das Kohlenwasserstoffgas mit Chlorwasserstoff gemengt ist, weifs ich nicht. Weil aber jene brennbare Luft gewifs ganz aus Kohlenwasserstoffgas bestand, so mufste hierdurch nothwendiger Weise, wenn es um die äufserste Genauigkeit zu thun war, die Wassermenge zu gering ausfallen, und ich brachte daher zu deren Bestimmung ein anderes Verfahren in Anwendung, wovon nachher.

Versuch 1.

Ich vermischte 0,695 Grm. des Salzes mit ungefähr 50 Grm. frisch geglühten Kupferoxydes, trug die Mischung in eine passende Röhre ein und überschüttete sie aufserdem noch mit vielem Kupferoxyd. Hierauf versuchte ich noch die Mischung von aller Feuchtigkeit, welche sie von Neuem absorbirt haben konnte, in der Weise zu befreien, dafs ich die Röhre lange Zeit hindurch mit der evacuirten Glocke der Luftpumpe, worunter sich Schwefelsäure befand, in Verbindung brachte. Dann verband ich die Röhre noch mit einer zweiten, welche mit Calciumchlorid angefüllt und am Ende zu einer Kugel ausgeblasen war, woran sich wiederum ein anderes, zur Durchleitung des Gases bestimmtes, Rohr anschlofs. Nach gehöriger Zusammenstellung des

Apparats erhitzte ich mittelst der Lampe zuerst den Theil der Verbrennungsröhre, welcher das reine, nicht mit dem Salze vermischte Kupferoxyd enthielt, und hierauf mittelst einer kleineren Lampe nach und nach die übrigen Theile der Röhre, so lange bis in dieser Weise nichts mehr ausgeschieden werden konnte. Endlich umgab ich schnell die Röhre, deren Oeffnung immer unter Quecksilber tauchte, mit Blechen von reinem Silber, und erhitzte jetzt, mit Beihülfe des Ofens, alle Theile derselben bis zu dem Grade, welchen strengflüssiges Glas nur irgend ertragen kann und so lange, als noch Gasentwickelung Statt fand. Nach dem Erkalten merkte ich die Höhe des Quecksilbers an, und bestimmte dann das Gewicht des Wassers und das Volum der Luft.

Das Gewicht des Wassers in diesem Versuche betrug 0,096 Grm.

Das Volum der Luft, bei 24 ° C. und 28″ Par. Barometerstand, 99 Kub. Centim.

Wenn nun das Wasser aus 100 Sauerstoff und 12,48 Wasserstoff zusammengesetzt ist, so haben wir in jenen 0,096 Grm. 0,010652 Grm. Wasserstoff, für 100 Theile des Salzes also

1,5325 Wasserstoff.

Da ferner 99 Raumtheile Luft von 24 ° C. 90,8 Raumtheile bei 0 ° ausmachen, so sind in diesen, wenn wir das Ganze als Kohlensäure betrachten, 0,0497069 Grm. Kohlenstoff enthalten.

In der That, wenn wir das specifische Gew. des kohlensauren Gases = 1,524 setzen, und das Gewicht von 1000 Kub. Centim. atmosphärischer Luft bei 0° und 28″ Par. nach *Biot* und *Arago* = 1,2991 Grm.: so folgt

daraus, daſs das Gewicht von 1000 K. C. kohlensauren Gases bei 0° und 28″ Par. = 1,97983 sey. Nehmen wir daher mit *Berzelius* in 276,436 Gew. Theilen Kohlensäure 76,436 Kohlenstoff an: so haben wir in 1,97983 Gew. Th. oder in 1000 Kub. Centim. derselben Luft bei 0° und 28″ 0,547433 Grm. Kohlenstoff. Dieſs giebt, der vorhergehenden Rechnung zufolge, für 0,695 Grm. des Salzes 0,0497069 Grm., also für 100 Theile

7,152 Kohlenstoff.

Jenen 99 Kub. Centim. Luft war indeſs nicht allein die zuvor in dem Apparate befindlich gewesene atmosphärische Luft beigemischt, sondern auch etwas brennbare Luft. Daſs erstere Beimischung wegen des in Rechnung gebrachten Standes des Quecksilbers ohne Einfluſs sey, ist leicht einzusehen; was die zweite anbetrifft, so muſs bemerkt werden, daſs, wenn es vollständig erwiesen wäre, daſs sie aus Kohlenoxyd- oder Kohlenwasserstoffgas bestehe, im gegenwärtigen Falle dadurch der Berechnung des Kohlenstoffes kein Eintrag geschehen würde, indem ein Raumtheil dieser Körper durch Verwandelung in Kohlensäure ebenfalls einen Raumtheil dieser Luft liefern würde. Auch zeigte es sich bei Anstellung eines solchen Versuchs, wo eine kleine Menge dieses Gases, welche nach Entfernung der atmosphärischen Luft gesammelt worden war, mit Sauerstoffgas gemengt, durch den elektrischen Funken verbrannt wurde, daſs jene entzündliche Luft sich fast wie einfaches Kohlenwasserstoffgas verhielt. Da indeſs der Fall seyn konnte, daſs die Beschaffenheit dieser Luft zuweilen etwas variire, weil es doch bekannt ist, daſs jenes Carburet,

nach Maſsgabe der Temperatur, verschiedene Veränderungen erleidet: so wäre es wohl wünschenswerther gewesen, daſs ich dessen Bildung hätte ganz vermeiden können. Auſserdem muſs ich aber noch Folgendes bemerken. Da es meine Absicht war, die bereits vorher gewogene Verbrennungsröhre nochmals zu wägen, und ich daher das Abschneiden des vorderen Röhrentheils, wo sich fast immer etwas Wasser verhält, umgehen wollte: so schob ich in denselben, gleich beim Beginn des Versuchs, eine leicht zu entfernende, dünne und enge, mit Flieſspapier umwickelte Glasröhre ein, welche ich zugleich mit jener, worin das Calciumchlorid enthalten war, gewogen hatte; nach Beendigung des Versuches zog ich mittelst einer feinen Zange die Röhre heraus, schloſs sie in dem Austrocknungsrohr ein und wog sie abermals.

Von jener Wägung der Verbrennungsröhre habe ich übrigens keinen Erfolg gesehen, da ich, Behuſs der vollständigen Entfernung des Kohlenstoffs, das Feuer immer so weit verstärken muſtse, daſs die silberne Hülle hin und wieder an das Glas haftete. Dagegen fand ich die zur Entfernung jener Wassertheilchen, besonders aber zur Vermeidung jenes, an der Oeffnung der Röhre hangenden, hinderlichen Tröpfchens, angebrachte Vorrichtung diesem Zwecke so angemessen, daſs ich sie auch in den folgenden Versuchen der an der Lampe ausgezogenen Röhre vorzog. Damit aber der dadurch gröſser gewordene Umfang der Röhre, vielleicht durch Beschlagen mit Feuchtigkeit von Auſsen, den Irrthum nicht fortpflanze, so habe ich nachher jenen Theil abgeschnitten, durch Erwärmung ausgetrocknet und einer neuen Wägung unterworfen.

Versuch 2.

1,001 Grm. des Salzes, nach derselben, so eben aus einander gesetzten Weise untersucht, lieferten 0,148 Grm. Wasser = 0,01642 Wasserstoff, und 140 K. Cent. Luft bei 27° und 28″, welche bei 0° und 28″ 127 K. Centim. ausmachen und 0,06959 Kohlenstoff enthalten. Wir haben daher in 100 Theilen des Salzes

1,64035 Wasserstoff
6,94545 Kohlenstoff.

Versuch 3.

0,981 Grm. des Salzes wurden in folgender abgeänderter Weise untersucht. Die in der Verbrennungsröhre eingetragene Masse wurde so ausgetrocknet, dafs jene Röhre mit einer zweiten, worin sich Calciumchlorid befand, verbunden und mittelst dieser Röhre an eine kleine Glocke angefügt wurde, welche auf der Scheibe der Luftpumpe aufsafs; dann wurde die Verbrennungsröhre, welche horizontal in einem eigends hierzu verfertigten Becken lag, vollständig mit kochendem Wasser umgeben, letzteres in fortwährendem Kochen erhalten und während dessen der Apparat wiederholt wechselsweise evacuirt und langsam wieder mit Luft angefüllt. Diese Modification des Versuches bewies sich in der That hier von grofser Wichtigkeit, indem das in demselben erzeugte Wasser 0,106 Grm. wog, welche 0,01176 Wasserstoff gleich kommen, und für 100 Theile des Salzes nur

1,1987 Wasserstoff

ausmachen.

Das Volum der dabei erhaltenen Luft betrug bei 25° und 28″ 135 Kub. Centim., oder bei 0° und

28″ 123,43 Kub. Centim., worin 0,067569 Kohlenstoff enthalten sind, also für 100 Theile des Salzes

6,8861 Kohlenstoff.

Versuch 4.

1,161 Grm. des Salzes lieferten durch eine ganz ähnliche Untersuchung, 0,109 Wasser = 0,012094 Wasserstoff, folglich für 100 Theile

1,04169 Wasserstoff.

Die Menge der Kohlensäure betrug bei 28″ und 24°, 140,4 Kub. Centim. = 0,076837 Kohlenstoff, also für 100 Theile des Salzes

6,619 Kohlenstoff.

Versuch 5.

Dieser Versuch wurde bloſs in Absicht auf die Kohlensäure angestellt, und zwar mit Hinweglassung der Austrocknungsröhre. Uebrigens wurde die ganze Operation mittelst der *zusammengesetzten Lampe*, *) wel-

*) Diese zusammengesetzte Lampe, welche ich, um auch in dieser Art von Versuchen des Kohlenfeuers entbehren zu können, construiren lieſs, besteht aus vier kleineren Lampen, welche jede einzelne einen länglichen Docht haben, der, wie in der *Argand*'schen Lampe, nach Belieben herauf oder herunter gelassen werden kann, und durch Weingeist getränkt wird, welcher aus einem seitwärts befindlichen Behälter nach und nach zuflieſst. Wenn nun mittelst dieser Lampen die Röhre stark erhitzt werden sollte, so wurden sie so gestellt, daſs von je zwei Lampen die eine ohngefähr ¾ Zoll von der seitlichen abstand und die Enden der einzelnen Paare an einander paſsten. War dieses also vorgerichtet, so wurden alle Dochte zugleich, wie bei der *Berzelius*'ischen Lampe, Behuſs des doppelten Luftzugs, mit einem Kanale von Eisen umgeben; damit aber auch den obern Theil der Röhre die Glühhitze eben so vollkommen treffe, als die untere, so wird auſserdem noch eine, oberhalb der Röhre sich wölbende, Esse auf jenen Kanal

che zu diesem Zwecke besonders eingerichtet war und denselben ganz erfüllte, ausgeführt.

1,23 Grm. des Salzes lieferten in diesem Versuche 137 Kub. Centim. Kohlensäure bei 28,4″ und 22°, bei 0° und 28″ also 128,37 Kub. Cent., worin 0,070293 Kohlenstoff enthalten sind. Diefs giebt für 100 Theile des Salzes

5,7113 Kohlenstoff.

Die Ursache, warum in diesem Versuche die Menge des Kohlenstoffs so gering ausfiel, darf nicht darin gesucht werden, dafs die zur Ausführung desselben angewandte Lampe eine zu schwache Hitze gegeben habe, (denn ich hätte damit, auf eine leichte Weise, das Glas sowohl unterhalb als auch oberhalb schmelzen können) sondern eher einem bei Messung der Luft begangenen Irrthume.

(Beschlufs im zweiten Hefte des folgenden Bandes.)

---

2. *Zur Geschichte der Oxalsäure.*

I.

Ueber die Flüchtigkeit der Oxalsäure,

von

Edward Turner,*)
Professor der Chemie auf der Londoner Universität.

Man findet in den chemischen Lehrbüchern die Angabe, dafs, wenn diese Säure der trockenen Destil-

aufgesetzt. Jedes Lampenpaar besitzt auch seinen eigenen Kanal und seine eigene Esse, welche so zusammengefügt sind, das man durch ein leichtes Manöver zuerst nur einen Theil, dann, durch Verbindung der beiden Lampenpaare, die ganze Röhre erhitzen kann. — Die beigefügte Tafel stellt die Zeichnung eines solchen Lampenpaares, zugleich mit dem Kanal und der Esse, dar (Taf. II. Fig. 1—3).

*) Aus dem *Philos. Magaz.* März 1831. S. 161—164 übersetzt

lation ausgesetzt wird, ein Theil derselben der Zersetzung entgehe, sich sublimire und im Halse der Retorte als weifses Sublimat ablagere; doch scheint es unausgemacht geblieben zu seyn, ob diese Erscheinung als Folge einer wirklichen Verflüchtigung, oder als Beispiel von jener scheinbaren Sublimation, welche sich unter andern im Aufsteigen der Boraxsäure im Wasserdampf, und im Fortgerissenwerden des geschmolzenen Chlorsilbers beim schnellen Darüberhinwegstreichen eines Wasserstoffgasstromes kund thut, betrachtet werden müsse. Im Ganzen schreibt man folglich der Oxalsäure keine Flüchtigkeit zu, ausgenommen in den Fällen, wo sie einer, zu ihrer Zersetzung hinreichenden, Temperatur ausgesetzt wird.

Als ich zufällig auf die nähere Untersuchung dieses Gegenstandes geleitet wurde, fand ich, dafs die Oxalsäure bei der mäfsigen Temperatur von 100 °C. subilmirt werden könne, und dafs sie dabei keine andere chemische Veränderung, als den Verlust von $\frac{2}{3}$ ihres Krystallisationswassers, entsprechend 2 Aequ., erleide, in dem Falle nämlich, wo gewöhnliche Krystalle angewandt werden. Als 63 Theile von der gewöhnlichen krystallisirten Säure der Temperatur des Wasserbades ausgesetzt wurden, erfolgte eine schnelle Efflorescenz und es wurden 17,31 Wasser, also etwas weniger als zwei Aequiv., ausgetrieben. Wurde die effloresscirte Masse alsdann vom Feuer entfernt und dem Zutritte der Luft ausgesetzt: so zog sie schnell genau die verlorene Wassermenge aus der Atmosphäre wieder an; wurde sie aber noch ferner im Wasserbad erhal-

---

von *Ad. Duflos*, Assistenten am pharmaceutischen Institute zu Halle.

ten, so erschien die Oberfläche der Säure, anstatt pulverig, mit vielen kleinen nadelförmigen Krystallen bedeckt, und es stieg ein stechender Dampf auf, welcher sich in Gestalt von Nadeln an kalten Flächen anlegte. Dieser Dampf ist von einer geringen Menge Feuchtigkeit begleitet, welche die zwei Aequ. Wasser complettirt, deren Entfernung zur Bildung der sublimirten Säure nothwendig ist.

Wiewohl die Sublimation der Oxalsäure bei 100° C. hinreicht, sowohl um einen Verlust bei der Analyse zu verursachen, als auch um die Thatsache ihrer Flüchtigkeit festzustellen, so geht sie doch zu langsam von Statten, um zur Darstellung der sublimirten Säure geeignet zu seyn. Ein zu diesem Behufe passendes Verfahren ist folgendes: Eine halbe bis ganze Unze durch wiederholte Krystallisation gereinigter Säure wird in einer etwas tiefen Abdampfschale getrocknet, und dann im Sandbad einer Temperatur von ungefähr 350° bis 400° F.*) (177° C. bis 204° C.) ausgesetzt. So wie die Sublimation beginnt, bedeckt man das Gefäfs mit einer Lage feinen Filtrirpapiers, darüber noch mit einem Blatte gewöhnlichen Fliefspapiers und drückt beide mittelst einer andern etwas gröfsern, mit ihrer Convexität abwärts gekehrten Schale, worin kaltes Wasser oder Eis enthalten ist, auf den Rand der Abdampfschale an. Während der so erfolgenden schnellen Sublimation wird etwas von der Säure zersetzt und das daraus freiwerdende Wasser von dem obern

*) Behufs der leichtern Vergleichung mit den nachfolgenden Notizen sind in der Folge die *Fahrenheit*'ischen Grade des englischen Originals mit Uebergehung der Brüche auf Grade der Centisimalskale reducirt. *D.*

gröbern Papierblatt aufgesaugt; die Säure verdichtet sich auf dem untern Blatt und schlägt sich allmälig auf den Wänden des Gefäſses nieder. In Zwischenräumen von 1 Stunde entfernt man den Apparat vom Feuer, streift die sublimirten Antheile, während sie noch warm sind, mit einer Feder ab und verwahrt sie schnell in einer wohlverstopften Flasche.

Die so erhaltene sublimirte Säure erscheint gewöhnlich in Form von kleinen, glänzenden, nadelförmigen Krystallen; doch erhielt ich auch zuweilen solche in dünnen sehr glänzenden und durchscheinenden Prismen von ½ Zoll Länge. Beim Aussetzen an der Luft werden sie schnell durch Anziehung von Feuchtigkeit undurchsichtig, indem 45 Theile oder 1 Aequ. der sublimirten Säure schnell 2 Aequ. Wasser anziehen, und in dieser Weise zur ursprünglichen Zusammensetzung zurückkehren. Dieses Wasser wird bei einer Temperatur von 100° C. wieder ausgetrieben. Der Dampf der Säure ist sehr stechend und erregt noch leichter Husten und Nieſsen als der Dampf von Salpeter- oder Salzsäure.

Die sublimirte Oxalsäure steigt, wie bereits erwähnt, bei 100° C. langsam auf; bei gesteigerter Temperatur geht die Sublimation rascher vor sich, und ohne alle Zersetzung, wenn die Hitze nicht 150° bis 165° übersteigt. Bei 182° geht die Sublimation sehr leicht von Statten und ist zwischen diesem Punct und 204° sehr rasch, bis endlich bei 212° die Säure flüssig wird und lebhaft zu sieden anfängt. Bei einer Temperatur über 165° erleidet mehr oder weniger von der zu sublimirenden Säure eine Zersetzung,

was sich augenblicklich durch Erscheinen von Wasser kund thut.

Die erwähnten Thatsachen lassen wenig Zweifel darüber übrig, daſs die sublimirte Oxalsäure aus 36 Th. oder 1 Aequiv. wasserfreier Säure und 9 Th. oder 1 Aequiv. Wasser bestehe; auch wurde die Richtigkeit dieser Ansicht durch die Analyse bestätigt, wobei die Säure durch Kalk gefällt und in gewöhnlicher Weise durch Zersetzung des entstandenen oxalsauren Kalkes bestimmt wurde. Durch concentrirte Schwefelsäure wird die sublimirte Säure unter starker Gasentwickelung zersetzt; das Gas besteht genau aus gleichen Volumtheilen Kohlenoxyd und Kohlensäure. Durch Sättigung mit Kali und Ammoniak liefert sie Krystalle, welche mit den wohlbekannten Oxalaten dieser Basen übereinstimmen; auch wurden die aus einer wässerigen Lösung der sublimirten Säure erhaltenen Krystalle, durch Herrn *Miller* vom St. John's College zu Cambridge, gemessen und mit denen der gewöhnlichen Säure identisch befunden. Diese Resultate setzen die Beschaffenheit und Zusammensetzung der sublimirten Säure auſser Zweifel.

Bevor ich diese Notiz schlieſse, will ich noch einige Bemerkungen über die Auflöslichkeit der gewöhnlichen Oxalsäure im Wasser hinzufügen, wegen den in dieser Beziehung sehr widersprechenden Angaben der verschiedenen Schriftsteller. Das Lösungsvermögen des Wassers nimmt mit der Temperatur sehr rasch zu. Eine heiſse Lösung der Oxalsäure wurde während 24 Stunden bei Seite gestellt; die darauf von den abgelagerten Krystallen abgegossene und bis auf 10° erkaltete klare Flüssigkeit enthielt auf 15,5 Theile

Wasser 1 Th. krystallisirter Säure. Dasselbe Verhältnifs zeigte sich auch in einem zweiten Versuche, wo gepülverte Krystalle mit Wasser von + 10° Temp. 24 Stunden hindurch wiederholentlich geschüttelt wurden. Mit Wasser von 13,9° (57° F.), wovon 9,5 Theile einen Theil der krystallisirten Säure lösten, wurden ähnliche Beobachtungen gemacht.

Wasser, dessen Temperatur mittelst des siedenden Wasserbades auf 100° erhalten wurde, löste die krystallisirte Säure in fast unbegränzter Menge. Wurde die Lösung durch unmittelbare Erwärmung kochend erhalten, so stieg die Temperatur beträchtlich über 100° und die Menge der sich auflösenden Säure war dann unbegränzt. Diefs ist keineswegs auffallend, da die Krystalle bei ungefähr 104,5° in ihrem eigenen Krystallisationswasser zerfliefsen.

Noch kann ich zu dem Vorhergehenden folgende Beobachtung über den Grad der Beständigkeit der krystallisirten Oxalsäure hinzufügen. Werden Krystalle einige Stunden lang zugleich mit ungelöschtem Kalk unter einer Glasglocke aufbewahrt, so behalten sie ihr volles Krystallisationswasser, nämlich 3 Aequiv. auf 1 Aequ. reiner Säure. Werden sie dann einer feuchten Luft ausgesetzt, so nehmen sie schwach an Gewicht zu durch Absorption von hygroskopischem Wasser, dessen Menge nach dem Feuchtigkeitszustande der Atmosphäre veränderlich ist. In trockener Luft bei 21° verlieren die Krystalle etwas vom Krystallisationwasser und verwittern an der Oberfläche. Die Temperatur der Efflorescenz übersteigt sehr wenig die der gewöhnlichen Sommerhitze.

II.

Ueber das Verhalten der Oxalsäure in der Wärme,

von

Gay-Lussac.*)

(Vorgelesen in der Akademie der Wissenschaften den 5. Apr. 1831.)

Wie allen Chemikern, so war es mir auch bekannt, daſs die Oxalsäure, der Wirkung der Wärme ausgesetzt, sich zum Theil verflüchtigt und der Rückstand sich, unter Entwickelung eines Gemenges aus Kohlensäure und einer entzündlichen Gasart, zersetzt. Da es mir aber daran gelegen war, die Beschaffenheit des entzündlichen Gases näher kennen zu lernen, so brachte ich sehr reine Krystalle von dieser Säure in eine gläserne Retorte und setzte sie einer stufenweisen Einwirkung der Hitze aus. Bei 98° C. befand sich die Säure in vollem Flusse; bei 118° entwickelte sich zugleich mit dem Wasserdampf eine elastische Flüssigkeit, deren Volum in dem Maſse zunahm, als die Temperatur der Säure in Folge des Verlustes von Krystallisationswasser stieg; zwischen 120° und 130° war die Gasentwickelung äuſserst heftig und dauerte bis zur vollständigen Zersetzung der Säure fort, aber unter einigen nicht näher untersuchten Schwankungen in der Temperatur.

Diese leichte Zersetzung der Oxalsäure durch eine sehr mäſsige Wärme ist um so bemerkenswerther als sie nicht vorhergesehen, und unter den Pflanzensäuren die Oxalsäure als eine der beständigsten betrachtet wurde. Ihre Zersetzung in gleiche Volumtheile Kohlensäure und Kohlenoxyd durch concentrirte Schwefel-

*) Aus den *Ann. de Ch. et de Ph.* T. XLVI. S. 218 übersetzt von *Ad. Duflos.*

säure in erhöheter Temperatur stand dieser letztern Ansicht nicht entgegen und erklärte sich leicht aus der mächtigen Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Wasser, vermöge welcher diese Säure eine grofse Anzahl organischer Stoffe zerstört und verkohlt.

Die Untersuchung der aus der Zersetzung der Oxalsäure hervorgegangenen elastischen Flüssigkeiten zeigte mir, dafs sie bis auf einen geringen Unterschied aus 6 Vol. Kohlensäure und 5 Vol. Kohlenoxyd bestanden. Dieses Verhältnifs veränderte sich im Laufe der Operation wenig, doch war das Verhältnifs der Kohlensäure gegen das Ende etwas gröfser.

Die Zersetzung der Oxalsäure in mäfsiger Temperatur machte mir die Mitwirkung der Schwefelsäure verdächtig, und ich erkannte in der That, dafs, bei Anwendung dieser Säure, die Zersetzung der Oxalsäure augenscheinlich in derselben Temperatur begann, bei welcher sie sich allein zersetzt, d. h. bei 110° oder 115°. Ein wesentlicher Unterschied ist aber der, dafs man bei Zuziehung von Schwefelsäure ein Gemisch aus gleichen Volumtheilen Kohlensäure und Kohlenoxydgas erhält, wie es *Döbereiner* beobachtet hat, während Oxalsäure allein dieselben Gase in dem Verhältnisse von 6 zu 5 liefert.

Dieser Unterschied erregte in mir den Gedanken, dafs sich während der Zersetzung der Oxalsäure ein anderes Product erzeuge, welches den erlittenen Verlust an Kohlenoxyd aufwäge. Ein in dieser Beziehung angestellter Versuch zeigte mir, dafs das von der Säure ausgegebene Wasser sauer reagirte und Ameisensäure enthielt. Diese Säure erscheint anfänglich in geringer Menge, indem sie mit Wasser ver-

dünnt ist, aber sie wird immer concentrirter und besitzt gegen das Ende der Operation, wenn die Oxalsäure ausgetrocknet ist, einen sehr durchdringenden Geruch und stechenden Geschmack. Aus dem gefundenen Verhältnisse von 6 Vol. Kohlensäure auf 5 Vol. Kohlenoxydgas, und in der Voraussetzung, daſs es das fehlende Volum dieses letztern Gases ist, welches in Verbindung mit Wasser zur Bildung der Ameisensäure beiträgt, ergiebt sich, daſs aus 12 Aequ. Oxalsäure 1 Aequ. Ameisensäure gebildet wird. Diese Folgerung schien mir in ziemlicher Uebereinstimmung mit dem Versuche zu stehen, doch habe ich mich nicht direct davon überzeugt. Daſs der Wasserstoff der Ameisensäure aus dem Wasser und nicht aus der Oxalsäure seinen Ursprung nimmt, ist unzweifelhaft; denn die Kohlensäure und das Kohlenoxyd hätten zu gleichen Volumen erzeugt werden müssen. Es ist dieſs auſserdem noch eine nothwendige Folgerung aus der, gegenwärtig durch die Versuche von *Döbereiner* und *Dulong* auſser Zweifel gesetzten, Beschaffenheit der Oxalsäure. Noch muſs ich bemerken, daſs wenn man die Zersetzung nicht zu rasch betreibt, die ganze Säure zersetzt und keine bemerkbare Menge verflüchtigt wird.

Die eben mitgetheilten Beobachtungen scheinen mir die Nothwendigkeit zu erhöhen, die Oxalsäure nicht ferner mehr von den beiden anderen Sauerstoffverbindungen des Kohlenstoffes zu trennen; sie dürfte zu jenen Säuren zu stellen seyn, deren Radical zu 2 Aequ. in die Verbindung eingeht, und die ihr alsdann zukommende Benennung würde *Unterkohlensäure* (Acide hypocarbonique) seyn, nach Analogie mit

der Unterschwefelsäure, der unterschwefeligen Säure u. m. a.; doch ist es vielleicht passend, mit dieser Aenderung der Nomenklatur noch etwas zu zögern.

III.

Nachträgliche Versuche über das Verhalten der Oxalsäure in der Wärme,

von

Ad. Duflos.

In der Absicht, die im Vorhergehenden mitgetheilten, mit einander gewissermafsen in Widerspruch stehenden Erfahrungen *Turner's* und *Gay-Lussac's* zu prüfen, wurden folgende Versuche angestellt:

1) 50 Gran krystallisirter Oxalsäure wurden, in einer kleinen, gewogenen und mit einem pneumatischen Apparat in Verbindung stehenden Retorte, 2 Stunden lang der Temperatur des kochenden Wasserbades ausgesetzt. Es fand weder Sublimation noch Gasentwickelung Statt. Die rückständige Säure war in Folge einer erlittenen theilweisen Schmelzung zusammengebacken und hatte 9,5 Gr. an Gewicht verloren. Sie wurde abermals einen gleichen Zeitraum hindurch derselben Behandlung unterworfen; es fand ein wiederholter Gewichtsverlust von 4,75 Gr. Statt, und der Erfolg war im Uebrigen derselbe. Die rückständige Säure, welche nur noch 35,75 Gr. wog, erlitt durch eine nochmals wiederholte ähnliche Operation keine merkliche Veränderung. Die Flüssigkeit, welche sich sowohl im ersten als in den folgenden Versuchen in der kleinen Vorlage gesammelt hatte, liefs Lackmuspapier unverändert.

2) Die von den vorigen Versuchen zurückgebliebene, eines Theils ihres Wassergehaltes beraubte Oxalsäure wurde in demselben Apparate, mittelst einer siedenden gesättigten Kochsalzlösung, 2 Stunden hindurch einer Temperatur von 108° ausgesetzt, und, als sich nach Verlauf dieser Zeit weder Sublimation noch Gasentwickelung offenbarte, zu der Salzflüssigkeit noch so viel Salpeter zugesetzt, daſs der Siedpunct 110° erreichte. Es erfolgte auch bei dieser Temperatur weder Sublimation noch Gasentwickelung.

3) Die rückständige Säure aus den vorhergehenden Versuchen wurde nun im Quecksilberbade weiter erhitzt. Bis kurz vor dem 132° war weder Sublimation noch Gasentwickelung bemerklich. Als aber das Bad eine Temperatur von 132° erreicht hatte, fand sogleich eine schwache Gasentwickelung Statt, welche in demselben Maſse constant fortdauerte, wenn man dafür Sorge trug, die Temperatur stets auf demselben Puncte zu erhalten. Nach ½ Stunde wurde die Lampe entfernt und das Ganze der Erkaltung überlassen. Weder im obern Theile der Retorte noch im Halse zeigten sich Spuren von sublimirter Säure. Die während der Operation überdestillirte Flüssigkeit reagirte stark sauer, brachte aber in essigsaurer Kalklösung weder Niederschlag noch Trübung hervor, und enthielt daher keine Oxalsäure. Das über Quecksilber aufgefangene Gasgemenge bestand aus Kohlensäure und Kohlenoxyd und wurde durch Schütteln mit feuchten Stücken kaustischen Kali's bis über die Hälfte vermindert, so daſs sich fast genau das von *Gay-Lussac* beobachtete Verhältniſs darbot.

4) Der vorhergehende Versuch wurde mit der

rückständigen Oxalsäure wiederholt und die Temperatur nach und nach bis auf 200° gesteigert. Bei 150° erlitt die Säure eine theilweise Schmelzung und die Gasentwickelung ging bei Weitem rascher vor sich; eine Sublimation war aber auch hierbei nicht deutlich zu erkennen, und nur die Oberfläche der trockenen Säure, welche während der Gasentwickelung immer ein feuchtes Ansehen darbot, erschien nach dem Erkalten mit kleinen spiefsigen Krystallen bedeckt, was mehr einer Efflorescenz als einer Krystallisation ähnlich sah. Bei 180° kam die Säure in vollkommenen Flufs, die Wände der Retorte bedeckten sich mit einem krystallinischen Ueberzug und die Gasentwickelung war sehr rasch. Bei 190° gerieth die Säure in lebhaftes Sieden und es erhoben sich von ihrer Oberfläche dicke weifse Dämpfe, welche sich im obern Theile der Retorte und im Halse zu glänzend weifsen zarten Nadeln verdichteten.

5) *Fünf* Gran sublimirter Säure wurden in einem Uhrglase, welches durch ein zweites bedeckt war, im Quecksilberbad einer nach und nach gesteigerten Temperatur ausgesetzt. Die Sublimation, oder vielmehr die Efflorescenz, begann schon bei 130°, ging aber nur sehr langsam von Statten; bei 145° erfüllte sich der Raum zwischen beiden Gläsern mit einer Menge zarter Nadeln, welche von unten hervorzuwachsen schienen, und die Sublimation ging dann sehr rasch vor sich, doch gerieht die Säure erst über 200° in Flufs und verwandelte sich in sichtbare Dämpfe.

6) 50 Gr. krystallisirter Oxalsäure wurden mit der zehnfachen Menge concentrirter, nicht rauchender Schwefelsäure übergossen und im Quecksilberbade

nach und nach bis zu 123° erwärmt, wo die Gasentwickelung begann. Nachdem diese Erwärmung eine Stunde lang unterhalten worden war, wurde die, in der Vorlage enthaltene, abdestillirte Flüssigkeit durch Sättigung mit kohlensaurem Baryt und nachherige Vermischung des Filtrates mit essigsaurem Kalk und verdünnter Schwefelsäure geprüft, und hierduch die Absenheit, sowohl von Oxalsäure, als auch von Ameisensäure, darin entdeckt.

7) 100 Gr. krystallisirter Oxalsäure wurden mit der vierfachen Menge Schwefelsäure von 1,40 spec. Gew. 3 Stunden lang im Sandbade siedend erhalten und mittelst eines in der Flüssigkeit tauchenden Thermometers die Temperatur der Mischung beobachtet. Die Retorte war mit einer Vorlage versehen, welche mit dem pneumatischen Apparat in Verbindung stand. Bei 122° trat der Siedepunct der Mischung ein und stieg langsam bis zu 134°, wo eine schwache Gasentwickelung begann, welche bei 143° rasch von Statten ging und bei 155° aufhörte. Das bei 134° entwickelte Gas verhielt sich wie eine Mischung aus 5½ Vol. Kohlenoxyd und 6 Vol. Kohlensäure. Das erstere Gas nahm mit Steigerung der Temperatur zu, so dafs sich bei 155° beide Gase zu gleichen Raumtheilen entwickelten. Das während der ganzen Operation in der Vorlage gesammelte Fluidum reagirte stark sauer, es wurde mit kohlensaurem Baryt gesättigt, die filtrirte Flüssigkeit, welche mit essigsaurem Kalke keinen Niederschlag erzeugte, mit schwefelsaurem Natrum gefällt, der schwefelsaure Baryt gesammelt, getrocknet und gewogen. Er betrug 1,75 Gran = 1,705 ameisensauren Baryt oder 0,55 Ameisensäure.

8) 100 Gr. Oxalsäure wurden mit der zehnfachen Menge Phosphorsäure von 1,30 nach der vorhergehenden Weise behandelt. Die Erscheinungen waren fast dieselben, die Gasentwickelung begann zwischen 136° und 140°, und ging in dem Maſs, als die Temperatur stieg, immer rascher vor sich, bis sie endlich zwischen 160° und 165° aufhörte. Die abdestillirte sauer reagirende Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Blei gesättigt, das Filtrat alsdann durch Schwefelwasserstoff zersetzt, das Schwefelblei gesammelt, getrocknet und gewogen. Es betrug 1,66 Gran = 1,98 ameisensaures Blei oder 0,49 Ameisensäure.

Aus diesen sämmtlichen Resultaten ergeben sich meines Erachtens folgende Folgerungen:

1. Die Oxalsäure ist sublimirbar, nach *Turner* schon bei 100°, nach meinen Versuchen erst bei 132° in offenen Gefäſsen und bei 150° in verschlossenen mit Quecksilber gesperrten Gefäſsen. Bei 180° geht die Sublimation am leichtesten und am deutlichsten*) vor sich.

2. Die Sublimation der Oxalsäure bei einer 132° übersteigenden Temperatur ist stets mit Zersetzung eines Theiles derselben verbunden. Die sublimirte Säure enthält $\frac{2}{3}$ weniger Wasser als die krystallisirte.

---

*) In der That hatten die Sublimationen, welche ich bei niedrigeren Temperaturen beobachtete, mehr das Ansehen von Efflorescenzen als von wirklichen Sublimationen, wiewohl *Faraday* bei seinen Versuchen über die Flüchtigkeit wasserhaltiger fixer Körper bei gewöhnlicher Temperatur (*Journ. of the roy. Institution* Octbr. 1830. 70) allerdings schon eine Spur von Verflüchtigung der Oxalsäure bei gewöhnlicher Temperatur beobachtet haben will.

3. Die Zersetzung der Oxalsäure beginnt schon bei 132° und nimmt mit Steigerung der Temperatur zu.

4. Die Producte aus der Zersetzung der Oxalsäure sind aufser Kohlensäure und Kohlenoxyd noch Ameisensäure.

5. Durch Erhitzung mit fixen Säuren erleidet die Oxalsäure dieselbe Zersetzung, wie für sich allein, nur dafs hier, in Folge der Anziehung der Säure zum Wasser, viel weniger Ameisensäure entsteht, und zwar um so weniger, je concentrirter die Säure wird, so dafs bei Anwendung von ganz concentrirter Säure gar keine Ameisensäure gebildet wird.

---

3. *Ueber Gallussäure und Pyrogallussäure*,

von

H. Braconnot.*)

Durch die Angabe von *Berzelius* veranlafst, dafs die Gallussäure nur durch Sublimation absolut rein dargestellt werden könne, hat *Braconnot* einige vergleichende Versuche mit der, auf nassem Wege, durch Krystallisation bereiteten Gallussäure, und der durch Sublimation dieser letztern erhaltenen, angestellt, und Resultate erhalten, welche ihn zu der Ueberzeugung führten, dafs zwischen beiden Säuren ein wesentlicher Unterschied obwalte. Die nicht sublimirte Säure nennt *Braconnot* schlechtweg *Gallussäure*, die sublimirte aber *Pyrogallussäure*. Die Gallussäure war nach dem von ihm verbesserten *Scheele*'schen Verfahren bereitet; sie war sehr weifs, und brachte in Leimauflösung keinen Niederschlag hervor. Erhitzt zerflofs sie zu einem

*) Aus den *Ann. de Ch. et de Ph.* B. XXXXVI. S. 206 ff. im Auszuge von *Ad. Duflos*.

braunen Liquidum, welches beim Erkalten krystallisirte und nun aufser Gallussäure noch eine braune Substanz enthielt, welche Leim fällte. 30 Grm. von dieser Säure wurde nach vollständigem Austrocknen in einem zur Sublimation schicklichen Apparat allmälig erhitzt. Die hierdurch erhaltene sublimirte Säure wog nur $3\frac{1}{2}$ Grm., war sehr weifs und fällte die Thierleimlösung. Der Rückstand von der Sublimation lieferte durch Wiederauflösen in Wasser eine braune Flüssigkeit, welche durch Eisenoxydsalze noch viel dunkeler gefärbt, durch Eisenoxydulsalze bläulichschwarz und durch Thierleim zu einer elastisch zähen Masse gefällt wurde; ein Verhalten, welches, wie sich aus dem Nachgehenden ergeben wird, auf Abwesenheit der Gallussäure deutet, dagegen aber die Gegenwart von Pyrogallussäure anzeigt. *Braconnot* zieht aus diesen Resultaten den Schlufs, dafs bei Einwirkung der Wärme auf die Gallussäure, deren Elemente determinirt werden, in anderer Art zu einem eigenthümlichen Gerbestoff und zu Pyrogallussäure zusammen zu treten.

Die *Pyrogallussäure* zeigt folgendes Verhalten:

Sie besitzt einen frischen, bittern Geschmack;

Sie ist in Aether löslich;

Sie löst sich in $2\frac{1}{4}$ Th. Wasser von 13°, während die nicht sublimirte Säure 100 Theile erfordert.

Die wässerige Lösung röthet Lackmuspapier, ist vollkommen farblos, färbt sich aber in Berührung mit der Luft nach und nach, und setzt endlich eine braune Substanz von den Eigenschaften des Ulmins ab. Bei der nicht sublimirten Säure tritt die Röthung des Lackmus viel stärker hervor, und die Zersetzung geht viel langsamer von Statten.

Mit *schwefelsaurer Eisenoxydlösung* erzeugt die Pyrogallussäure augenblicklich eine ganz dunkelbraune Flüssigkeit, woraus sich bei langsamer Verdampfung kleine farblose Krystalle von schwefelsaurem Eisenoxydul absetzen, welche mittelst Alkohols auf eine leichte Weise von der braunen Substanz geschieden werden können. Gallussäure liefert wie bekannt mit Eisenoxydsalzen eine tief schwarzblaue Tinte.

Schwefelsaures Eisenoxydul färbt die Auflösung der Pyrogallussäure schwärzlich blau, läfst aber die nicht sublimirte Säure unverändert.

Beim Eintröpfeln von *salpetersaurer Silberoxyd-* und *Quecksilberoxydullösung* in die wässerige Lösung der Pyrogallussäure wird das Metall augenblicklich reducirt. Bei Anwendung einer Lösung der gewöhnlichen Gallussäure findet beim Zutröpfeln der Silberlösung sogleich keine Trübung Statt, die Reduction tritt erst nach einiger Zeit und nur allmälig ein. In der Quecksilberlösung erzeugt letztere Säure sogleich einen schmutzig orangegelben Niederschlag, welcher nach und nach in schmutzig grün übergeht.

Durch *concentrirte Schwefelsäure* wurde die Pyrogallussäure bei mäfsiger Erhitzung nicht merklich verändert. Gallussäure lieferte durch eine gleiche Behandlung eine purpurfarbene Flüssigkeit, welche durch Zusatz von Wasser, unter Präcipitation von krystallisirter Säure!, fast entfärbt wurde. Bei weiterer Erhitzung der Lösung von Gallussäure in concentrirter Schwefelsäure verschwand zwar die Purpurfarbe nicht ganz, aber die Säure wurde fast vollständig in ein Pulver von schön brauner Farbe und von den Eigenschaften

des Ulmins verwandelt, ohne Erzeugung von gerbestoffartiger Substanz.

Von den Verbindungen der Pyrogallussäure mit Basen hat *Braconnot* nur die *pyrogallussaure Thonerde*, durch Auflösen von frisch gefällter Thonerde in der Säure, dargestellt. Die Lösung röthet Lackmus stärker als die reine Säure, gleichsam als wenn die Thonerde darin die Rolle einer Säure spielte; sie ist krystallisirbar, besitzt einen sehr herben Geschmack und die Eigenschaft, gleich der essigsauren Thonerde, beim Erwärmen sich zu trüben und beim Erkalten wieder klar zu werden. Sie erzeugt mit Fischleim einen reichlichen weifsen Niederschlag. Die gallussaure Thonerde bietet ähnliche Erscheinungen dar.

Versuche, die Pyrogallussäure mit Gerbestoff zu verbinden, um dadurch vielleicht eine der gewöhnlichen Gallussäure analoge Substanz herzustellen, blieben ohne Erfolg.

Zusatz von *Ad. Duflos.*

Ich habe die eben mitgetheilten interessanten Versuche *Braconnot's* wiederholt und nicht allein vollständig bestätigt gefunden, sondern auch noch einige andere abweichende Reactionen beider Säuren beobachtet, welche die Verschiedenheit derselben noch mehr bethätigen. Die Gallussäure, welche zu meinen Versuchen diente, war nach dem von *Gaultier de Claubry* angegebenen Verfahren*) bereitet und nach *Braconnot's* Methode gereinigt worden. Die sublimirte Säure war durch Sublimation dieser letztern dargestellt. Ich werde mich begnügen, von den beobachteten Resultaten nur

*) Vgl. *Ann. de Ch. et de Ph.* X. 235.

die zu erwähnen, welche von *Braconnot* nicht berührt worden sind.

Goldlösung. — Beim Eintröpfeln von Goldchloridlösung in die eine und die andere aufgelöste Säure erfolgte sogleich Reduction des Metalls, die Flüssigkeit erschien bläulich grün gefärbt.

Platinlösung wurde durch keine der beiden Säuren in den ersten Stunden verändert.

Salpetersaure Quecksilberoxydlösung brachte in aufgelöster Pyrogallussäure augenblicklich keine Veränderung hervor; erst nach Verlauf einiger Minuten trat Reduction des Metalls ein, welche allmälig vollständig Statt fand. Mit gewöhnlicher Gallussäure erzeugte die Quecksilberlösung augenblicklich einen reichlichen orangegelben Niederschlag, welcher sich nach 24 Stunden in schmutzig grün umgewandelt hatte.

Quecksilberchloridlösung wurde durch Pyrogallussäure sogleich weifs getrübt, durch Gallussäure dagegen nicht verändert.

Schwefelsaure Kupferoxydlösung erzeugte in keiner der aufgelösten Säuren einen Niederschlag, wenigstens nicht in den ersten Stunden; sie wurde aber entfärbt, und zwar von der Pyrogallussäure schneller und stärker als von der nicht sublimirten Säure.

Bleioxydlösung. — Gegen aufgelöstes essigsaures und salpetersaures Bleioxyd war das Verhalten beider Säuren gleich.

Violette Lösung des mineralischen Chamäleons brachte in der Lösung der sublimirten Säure sogleich eine dunkelbraune Färbung hervor, und die Flüssigkeit hatte nach 24 Stunden noch keinen Niederschlag abgesetzt. Die Lösung der nicht sublimirten Säure wurde

durch das genannte Reagens allmälig dunkelgrün gefärbt, welche Farbe sie noch nach 24 Stunden besafs.

Jod- und *Bromsäure* wurden durch die eine und die andere Säure, eben so auch durch blose Gallustinctur, sogleich reducirt, was bei der von *Sérullas* empfohlenen Prüfung auf Morphium mittelst Iodinsäure nicht aufser Acht gelassen werden darf.

Strychnin, welches doch noch bei 6000facher Verdünnung von Gallustinctur gefällt wird, liefs die Auflösung beider Säuren ungetrübt; dasselbe fand auch bei Anwendung von neutralen Lösungen von *Morphin*, *Chinin* und *Cinchonin* Statt, woraus hervorgeht, dafs die Fällung der Alkaloide nicht durch die Säure, sondern durch den Gerbestoff der Tinctur hervorgebracht werde, wie dieses schon von *Pfaff* gegen *Pelletier's* und *Caventou's* entgegengesetzte Behauptung ausgesprochen worden ist.

Schwefelkohlenstoffdampf.

Versuche und Berechnungen über die Elasticität und die Dichtigkeit der Dämpfe des Schwefelkohlenstoffs,

vom

Professor *Marx* in *Braunschweig.*

(Mit einer Abbildung Taf. II. Fig. 6.)

Die Untersuchungen über das Verhalten der *Dämpfe* von verschiedenen Flüssigkeiten haben eine gröfsere Ausdehnung gewonnen, seitdem die Wichtigkeit der Wasserdämpfe in so mannigfacher Beziehung mehr erkannt und ihre Eigenschaften mehr studirt worden sind. Namentlich ist der Weingeist und der

Schwefeläther von ausgezeichneten Physikern vielen Versuchen und Berechnungen in dieser Hinsicht unterworfen worden. Nur von dem *Schwefelkohlenstoff*, diesem so merkwürdigen und den beiden genannten so nahe stehenden Körper sind blos einige dürftige Angaben, die noch dazu, sowohl mit einander, als mit der allgemeinen Theorie selbst, im Widerspruche stehen, vorhanden, und deſshalb hielt ich es für angemessen, auf die Ausmittelung zuverlässiger Resultate eine ausgedehnte Arbeit zu verwenden.

Die ersten hierher gehörigen Beobachtungen rühren von *Clement* und *Desormes* her.*) „Läſst man,“ sagen sie, „bei einer Temperatur von 10° R. an einem Barometer, worin das Quecksilber auf 76 Centimetres (28″ par.) steht, liquiden Schwefelkohlenstoff ansteigen, so sinkt das Quecksilber augenblicklich bis auf 50 Centim. (18,5″) und versenkt man dann die Röhre in ein tiefes Gefäſs voll Quecksilber, so condensirt sich die elastische Flüssigkeit wieder, und die ganze Röhre füllt sich mit Quecksilber.“ Diese Elasticität von 114 Linien für 10° ist viel zu hoch. — Dann giebt *Cluzel***) folgende den Temperaturen zugehörige Elasticitäten an (nachdem er einige Tropfen der Flüssigkeit hatte in die *Torricelli*'sche Leere steigen lassen):

Temperatur.	Barometerstand.	Das Quecksilber sank um:
18° C. (14°,4 R.)	0m,7638 (338,2 par. Lin.)	0m,3029 (134 Lin.)
19°2 — (15°,3 —)	0 ,7640 (338,68 —)	0 ,2972 (131,54 —)
22°5 — (18° —)	0 ,7527 (333,4 —)	0 ,7527 (141 —)

*) Vgl. *Gilbert's* Ann. der Phys. 1803. 1. B. XIII. S. 89.

**) *Ebend.* 1813. 4. B. 43. S. 424. 426 u. 428. — Ich nehme an, daſs die rosenroth gefärbte Flüssigkeit, die er erhielt, wenn er Schwefelkohlenstoff über rothglühendes Kupfer trieb, in seiner Expansivkraft unveränderter Schwefelkohlenstoff war.

Hier ist nur die letzte Beobachtung annähernd richtig; von den beiden anderen, die augenfällig zu hoch sind, gehört noch überdieſs die geringere Elasticität zu einer höhern Temperatur.

In der schönen Untersuchung, die *Berzelius* und *Marcet* über die Zusammensetzung des Schwefelkohlenstoffs lieferten, haben sie nicht versäumt auch die Elasticität seines Dampfes zu berücksichtigen. „Bei einem Barometerstande von 30 engl. Zollen (28″.3 par.) und einer Temperatur von 53°,5 F. (9° 6 R.) expandirte er sich mit einer Kraft, die dem Druck einer Quecksilbersäule von 7,36 engl. Zollen Höhe (= 83,94 par. Linien) das Gleichgewicht hält; so daſs er Luft, zu welcher man ihn treten läſst, um ungefähr $\frac{1}{4}$ ausdehnt."*) Diese Angabe der Elasticität ist zu niedrig, eben so wie eine andere von *Marcet* allein angegebene,**) wonach bei 66° F. (15°,11 R.),

---

*) *Gilbert's* Ann. d. Phys. 1814. 10. B. 48. S. 139. — Was hier über die Luftausdehnung bemerkt ist, scheint mir auf einem Fehler zu beruhen; denn wenn, wie kaum zu bezweifeln, die Annahme von *Dalton* zu Grunde liegt (*Gilbert's* Ann. 1803. 9. S. 22), daſs (wenn p der Barometerstand, f die Spannung des Dampfes) die trockene Luft, die den Raum 1 einnimmt, durch Zutritt des Dampfes in den Raum $1 + \frac{f}{p-f} = \frac{p}{p-f}$ ausgedehnt werden, so ist hier die Ausdehnung $= \frac{30}{30-7,36} = 1,76$; also noch über $\frac{3}{4}$.

**) A. a. O. S. 169. — Ebendaselbst wird S. 172 angeführt, daſs *Marcet* die Kälte, die durch Verdunstung des *Schwefeläthers* unter der Luftpumpe bewirkt wird, durch Hinzuziehung von *Schwefelsäure*, welche die Dünste absorbirte, verstärkt habe; ein Verfahren, welches kürzlich *Dove* (in *Poggendorff's* Ann. d. Ph. 1830. B. 7. S. 356) als ein von ihm neu angewandtes zu betrachten scheint. Beim Schwefelkohlenstoff ist es deſshalb nicht anwendbar, weil dessen Dämpfe von concentrirten Säuren nicht

nachdem einige Tropfen in das Vacuum gebracht waren, das Quecksilber um 10,75 engl. Zoll (121,45 par. Linien) sank. *Marcet* verknüpft dieses Resultat mit seinen merkwürdigen Beobachtungen über die grofse Verdunstungs-Kälte des Schwefelkohlenstoffs und bemerkt mit Recht durch Vergleichung mit dem Schwefel-Aether, dafs die Gröfse der Kälte, welche sie durch Verdunstung hervorbringen, keineswegs der elastischen Kraft ihrer Dämpfe bei einerlei Temperatur proportional sey. Mir scheint diese Kälte eben so sehr von der Elasticität des gebildeten Dampfes als von der ursprünglichen *Dichtigkeit* des Fluidums (die bei unserm Körper sehr grofs ist) abzuhangen, eine Function von beiden zu seyn. Denn die Wärme-Entziehung wird eben sowohl mit der Menge der verdampfenden Theilchen als mit der Schnelligkeit, womit dieses geschieht, zunehmen.

Die auffallendsten Data jedoch, über die Elasticität der Dämpfe des Schwefelkohlenstoffs rühren von *Despretz* her.*) Sie sind im Ganzen in ähnlicher Weise als die bisher aufgeführten gefunden, indem er nämlich die Depression des Quecksilbers in einer Barometer-Röhre, in die er etwas von der Flüssigkeit gebracht hatte, mafs. Er will folgende Elasticitäten beobachtet haben:

---

condensirt werden. Vergeblich habe ich dazu die fetten und ätherischen *Oele* versucht, die zwar den Schwefelalkohol auflösen, aber zu langsam, als dafs sie seine Verdunstungskälte zu verstärken vermöchten.

*) In den *Ann. de Ch. et de Ph.* XXI. 147. — Vgl. die Beschreibung seines Apparats im Neuen phys. Wörterb. II. 379. Taf. XI. Fig. 118.

Temperatur nach R.		Elasticitäten in par. Zollen.
11°,32	„	4'',897 = 58, 80 Linien
12 ,21	„	3 ,069 = 36,184 —
12 ,25	„	2 ,641 = 31, 68 —
12 ,69	„	7 ,671 = 92, 04 —
13 ,29	„	2 ,845 = 34, 14 —

Diese Angaben sind so durchaus unrichtig und auch an sich mit jeder vernünftigen Vorstellung von dem Zusammenhange zwischen Temperatur und Spannkraft unverträglich, dafs es unbegreiflich ist, wie dieselben ohne die genaueste Prüfung und Wiederholung konnten öffentlich vorgelegt und auch hier und da angenommen werden.

Die neuesten Versuche sind die von *Cagniard de la Tour*, die ich aber blos aus den Anführungen von *Baumgartner* kenne.*) Welches Verfahren er dabei befolgt, ist mir unbekannt und da die Elasticitäten nur für einige sehr hohe Temperaturen angegeben sind, so sehe ich nicht ein, welchen Gewinn hiervon die Wissenschaft zu ziehen habe. Es sind folgende:

275° C.	„	77,8 Atmosphären
287°,5 —	„	89,2 —
300 —	„	98,9 —
312 ,5 —	„	114,3 —
325 —	„	129,6 —
331 ,2 —	„	133,5 —

Der Vergleichung wegen habe ich für die von ihm gewählten, auf die 80theilige Skale reducirten Temperaturen, nach der unten entwickelten logarithmischen Formel, die dazu gehörigen Elasticitäten berechnet und folgende Werthe erhalten:

---

*) Vgl. *Die Naturlehre nach ihrem gegenwärt. Zustand.* Supplementband. Wien 1831. S. 1003.

t	Log. E	E
220° R.	4,4213766	26386
230 —	4,4825924	30381
240 —	4,5514869	35603
250 —	4,5980697	39634
260 —	4,6524498	44921
265 —	4,6788166	47733

Die für *E* erhaltenen Zahlen sind par. Linien; ein Atmosphären-Druck wird zu 0,76mm = 336,9 Linien angenommen, und wenn die von mir berechneten Werthe mit *E*, die von *Cagniard* mit 𝔈 bezeichnet werden, so ergiebt sich

𝔈		E	
77,8	„	78,32	Atmosphären
89,2	„	90,17	—
98,9	„	105,68	—
114,3	„	117,64	—
129,6	„	133,34	—
113,5	„	141,68	—

Die Uebereinstimmmung zwischen beiden Zahlenreihen ist im Allgemeinen nicht zu verkennen und es wäre interessant zu erfahren, auf welchem Wege *Cagniard* zu der seinigen gekommen ist.

Bei der Absicht, die ich hatte, so genau wie möglich das Verhältnifs der Elasticitäten zu den Temperaturen bei den Dämpfen des Schwefelkohlenstoffs zu erfahren, dachte ich über das Verfahren nach, wie dazu zu gelangen sey. Die bisher versuchte Art, das Herabsinken des Quecksilbers in einer Barometer-Röhre zu beobachten, oder auch die sonst, bei ähnlichen Untersuchungen angewandte, das Quecksilber durch den Druck des Dampfes in einer oben offenen Röhre hinaufzutreiben und zu dieser Höhe den Barometerstand zu addiren, schienen mir vielen und beträchtlichen Fehlerquellen ausgesetzt zu seyn. Defs-

halb beschloſs ich die Elasticität unmittelbar durch Hinaufdrücken des Quecksilbers in einen *luftleeren* Raum zu messen. — Eine über 40 Zoll hohe, innen gegen $1\frac{1}{3}$ Linien weite Glasröhre, wurde oben zugeschmolzen, unten umgebogen und mit einem gegen 2 Zoll hohen und $1\frac{1}{2}$ Zoll weiten Gefäſse versehen, dann mit Quecksilber gefüllt und dieses darin wiederholt ausgekocht. Das Auskochen in einer so langen und verhältniſsmäſsig engen Röhre konnte nur mit groſser Mühe und Vorsicht bewerkstelligt werden. Die Röhre ward sodann an eine überſirniſste hölzerne Skale, die nach pariser Zollen und Linien getheilt war, befestigt. Der Stand des Quecksilbers ($27''\,9\frac{8}{10}$ L.) mit dem eines guten Heberbarometers ($27''\,10\frac{62}{100}$ L.) verglichen ergab die Capillar-Depression zu 0,82 Linien,*) welche Gröſse nachher zu allen Quecksilber-Höhen addirt ward. Der Nullpunct wurde bei dieser Beobachtung sehr genau fixirt und durch vorläufige Versuche ausgemittelt, um wieviel das Quecksilber, wenn es in der Röhre von 3 zu 3 Zoll stieg oder sank, in dem Niveau des Gefäſses sich veränderte. Die Veränderungen wurden aufgezeichnet, und hernach zu den Beobachtungen additiv oder subtractiv hinzugefügt. Das gläserne Gefäſs endigte sich in eine Mündung, die bestimmt war, einen

*) Zwar nimmt *Bohnenberger* (Würtemberg. naturwissenschaftl. Abhandl. 1. 220 und *Poggendorff's* Ann. 1826. 7. S. 379 ff.) an, daſs die Capillar-Depression bei einem Heberbarometer in beiden Schenkeln nicht gleich sey und schlägt als Normalbarometer eine Röhre von 14,5 par. Linien mit sehr weitem Gefäſse vor. Aber ich glaube, daſs wenn der kürzere Schenkel eines Heberbarometers recht rein und das Quecksilber blank erhalten wird, die Depression beider Quecksilbersäulen für gleich zu nehmen sey.

genau abgefeilten konischen Kork aufzunehmen. Durch diesen ging gedrange die Röhre eines empfindlichen Thermometers, dessen Skale auf einen Streifen Milchglas getragen war, der oben eine messingene Fassung hatte, um genau auf die Röhre gehängt zu werden. Die allmälige Erwärmung wurde dadurch erlangt, dafs das Instrument, an einem Stative frei und vollkommen vertical hangend, mit seinem untern Theil in ein cylindrisches Metallgefäfs, das mit Wasser angefüllt war, tauchte; dieses stand in einem zweiten gröfsern Gefäfs, und dieses auf einem Windofen, der nach und nach geheitzt ward. Bei der Abkühlung wurde das Wasser im zweiten Cylinder mit immer kälterem, zuletzt mit Schnee, Eis und einer Mischung von salzsaurem Kalk, Salmiak und rauchender Salpetersäure vertauscht. Die Beobachtungen geschahen Ende Februars und Anfang März. Eine Ansicht des Apparates zeigt Taf. II. Fig. 6. — Zu einem vorläufigen Versuche nun wurde erst Wasser über das Quecksilber gegossen, vorsichtig zum Sieden gebracht und einige Zeit darin erhalten; hierauf schnell der Kork mit dem Thermometer eingesteckt und fest angedrückt. Das Quecksilber stieg anfangs weit über den Barometerstand hinauf, fiel aber bald, als die Erkaltung begann, wieder herab und behauptete mehrere Tage hindurch die Höhe, welche der Spannkraft der Wasserdämpfe von der jedesmaligen äufsern Temperatur, welche das Thermometer im Gefäfs anzeigte, zukam.

So überzeugt von der Ausführbarkeit dieser Methode brachte ich nun auf dieselbe Art *Schwefelkohlenstoff* über dem Quecksilber zum Sieden, und bedeckte hierauf den hineingedrückten Kork, gröfserer

Vorsicht wegen, mit Leinwand, vermittelst eines Kitts aus Schellack, Weingeist und Kreide, und überzog auch diese noch mit Streifen von nasser Blase. Alles versprach auch den besten Erfolg. Der Schwefelkohlenstoff kam in das Sieden nahe bei 37° 5 R., (dieser Temperatur entspricht, nach der unten folgenden Tabelle, eine Quecksilberhöhe von 27 Zoll 8 Linien und so hoch war auch gerade der Barometerstand); so wie der Kork aufgesetzt ward, hörte das Sieden auf, aber das Quecksilber stieg, weil die eingeschlossenen Dämpfe nun stärker drückten. Beim Abkühlen fing, weil der Druck auf die Flüssigkeit nun geringer war, das *Sieden* wieder an und dauerte his beinahe zu 20° herab.

Die Beobachtung wurde nun bei sinkendem Quecksilber von $\frac{1}{2}$ zu $\frac{1}{2}$ Grad gemacht, indem ich die Höhen ablas, (die Theile von Linien wurden nach dem Augenmafs geschätzt, da hier nicht füglich ein Nonius anzubringen war) ein Gehülfe das Thermometer beobachtete und ein anderer die abgerufenen Zahlen aufzeichnete. Hierzu wurden gegen 3 Stunden verwandt. Als ich nachher das Ganze der Beobachtungen zusammenordnete, fiel mir das unverhältnifsmäfsige Höherbleiben des Quecksilbers bei niederen Temperaturen auf, und als das Instrument etwa 6 Stunden in freier Luft gehangen hatte, fing das Quecksilber allmälig von selbst an und endlich bis zum äufsern Barometerstand *hinaufzusteigen.* So hatte ich denn die unangenehme Gewifsheit erlangt, dafs trotz aller Vorkehrungen die durchdringenden Dämpfe der Flüssigkeit die dichte Umhüllung aufgelockert und der äufsern Luft Zugang gebahnt hatten. Die ganze mühsam erlangte und corrigirte Beobachtungs-Reihe war nun, wenn auch

nicht unbrauchbar, doch verdächtig geworden, und es war ausgemacht, dafs, um eine zuverlässige zu erlangen, ein ganz neuer Weg eingeschlagen werden mufste. So entschlofs ich mich das Thermometer aus dem Gefäfs herauszunehmen und das letztere, nachdem durch den siedenden Dampf alle Luft ausgetrieben war, vollkommen *zuzuschmelzen*. Dieses liefs sich, bei der grofsen Entzündlichkeit des Dampfes, nicht ohne Schwierigkeit bewerkstelligen, gelang aber endlich, und nun zeigte sich das Instrument als ein eben so empfindliches wie sicheres *Dampfbarometer*. Hierbei mufste ich jedoch auf den grofsen Vortheil verzichten, das Thermometer unmittelbar in den Dampf selbst zu bringen und dadurch die Gewifsheit zu erhalten, dafs beide ganz dieselbe Temperatur angenommen. Das Thermometer wurde daher neben das Gefäfs in das Wasser, welches von Zeit zu Zeit umgerührt ward, gestellt. Aber eine zweite mit gleicher Mühe und Sorgfalt angestellte Beobachtungs-Reihe gab mir, nach der Reduction der Resultate, die Ueberzeugung, dafs eine Fehlerquelle in dem Mangel an Uebereinstimmung zwischen der Temperatur des Thermometers und des Dampfes liegen müsse. So entschlofs ich mich denn zu einer dritten Reihe von Beobachtungen um so mehr, als ich durch die bei der frühern erlangten Uebung manche kleine Vortheile anzubringen, manche kleine Irrungen zu vermeiden gelernt hatte. Ich nahm ein Thermometer von gröfserer Kugel, (also dem Gefäfs ähnlicher) und liefs das Wasser, worin beide arwärmt wurden, von einem dritten Gehülfen, ununterbrochen durcheinanderrühren, so wie die Röhre selbst, um der Adhäsion des Quecksilbers entgegen zu wirken, fort-

während sanft schütteln. Die Beobachtung begann bei der Lufttemperatur 7° R., und wurde eben sowohl steigend bis zu $47\frac{1}{2}$°, als von dieser wieder herabwärts fortgesetzt. Beide Reihen wurden dann, jede für sich wegen Capillar-Depression und Niveau-Berichtigung corrigirt und aus ihnen das arithmetische Mittel genommen. Die erhaltenen Resultate, die zum Theile mit denen der beiden vorherigen Reihen übereinstimmten, boten ein sehr regelmäfsiges Fortschreiten dar und schienen ganz geeignet zu einer schärfern und strengern Berechnung.

Ehe ich zu dieser übergehe, habe ich noch von einer dritten Correction zu reden. Diese betrifft die Ausdehnung des Quecksilbers in der Röhre durch die Wärme, wodurch die Druckhöhen desselben durch die Kraft der Dämpfe, von dem Nullpunct an gerechnet, entweder vermehrt oder vermindert werden. Dafs diese Correction wenigstens für die höchsten hier vorkommenden Temperaturen nicht ganz unbedeutend ausfallen dürfte, lehrt folgende Betrachtung. Nehmen wir an, die Quecksilbersäule besitze ihrer ganzen Länge nach die Hälfte der Temperatur, welche der Dampf im Gefäfs angenommen: so ergiebt dieses für 47° R. $=$ 58,375 C., (wofür die beobachtete und reducirte Höhe $=$ 492 Linien) eine Correction von $-\frac{492 \times 29,35}{5550} = 2,603$ Linien. Aber gerade die Annahme von der Hälfte der Temperatur ist ganz willkürlich. Die Wärme der Quecksilbersäule wird bedingt durch die Wärme des Wassers, worin der untere Theil steht, von der äufsern Temperatur, Luftströmung, Dauer der jedesmaligen Beobachtung u. s. w. Auch wird die kubische Ausdehnung des Glases die Correction wieder um et-

was verringern. Da ich durchaus kein Mittel kannte, die wichtigsten dieser Einflüsse einer nur annähernd scharfen Bestimmung zu unterwerfen und keine hypothetische Annahme mir erlauben wollte: so habe ich endlich diese Correction ganz weggelassen, die, wenn sie einen bestimmten Ausdruck zuließe, in dem Werth der nachher anzugebenden Constanten eine kleine Aenderung bewirken würde. Zudem möchte die genaue Ermittelung der (scheinbaren) Quecksilberstände wohl für alle physikalische Zwecke ausreichend seyn. Vielleicht läßt sich diese Weglassung auch dadurch rechtfertigen, daß (was in Wahrheit zu verwundern ist!) bei keiner ähnlichen Untersuchung, mit der doch die unserige zu vergleichen wäre, diese Correction auch nur im Mindesten berücksichtigt worden. Ich rede nicht von den Versuchen nach *Dalton's* Art, wo die Flüssigkeit über ein Barometer gebracht und aus dessen Sinken auf die Elasticität des gebildeten Dampfes geschlossen wird. Hier kann die Temperatur der ganzen Quecksilbersäule gleichförmig mitgetheilt und in Rechnung gebracht werden. Aber bei allen Versuchen, wo das Quecksilber erst durch die Dämpfe entweder in das Vacuum oder in die Luft hinaufgetrieben worden, konnte ich keine Andeutung einer derartigen Correction auffinden.*)

---

*) *Biot* Traité I. Fig. 74. S. 268, wo er das Verfahren *Dalton's* beschreibt, sagt von dem eingeschlossenen Quecksilber: „*après l'avoir réduit à la température extérieure de l'Atmosphère.*“ Aber nichts derart bemerkt er bei Fig. 76, 77, 78, 79, 80 und 81, wo das Quecksilber frei in die Luft ragt. Auch *Muncke*, der bei seinen Versuchen über den Schwefeläther das Quecksilber über 112 Zoll (bei 44° R.) in die Luft hinauftrieb, und die Rechnung bis zu 424 Zoll bei 59° fortsetzte, (vgl. Neues phys. Wörterb. II. 367) hat des Einflusses der Wärme auf das Quecksilber mit keinem Worte gedacht.

Es lassen sich mehrere Formeln angeben, welche die (bei der dritten Beobachtungs-Reihe erhaltenen) Beobachtungen mit ziemlicher Schärfe darstellen. Aus verschiedenen Gründen wurde hier die von *Tob. Mayer* entwickelte gewählt, welche aus der Natur der Dampfbildung abgeleitet ist.*) Ihr zu Folge ist, wenn E die Elasticität in par. Linien, t die Temperatur nach R, B und C ein Paar Constanten bezeichnet:

$$\text{Log}\, E = \text{B} + \log\,(213 + t) - \frac{\text{C}}{213 + t}$$

Zur genauen Bestimmung wandte ich *die Methode der kleinsten Quadrate* an. Zwei ziemlich weit von einander entlegene Beobachtungen bei 15°,5, *wofür* $E = 126{,}5$ Linien, und bei 40°,0 wofür $E = 367{,}0$ Linien, dienten dazu, vorläufige genäherte Werthe von B und C zu erhalten.

$$\text{Log}\ 126{,}5 = \text{B} + \text{Log}\ 228{,}5 - \frac{\text{C}}{228{,}5}$$

$$\text{Log}\ 367{,}0 = \text{B} + \text{Log}\ 253{,}0 - \frac{\text{C}}{253{,}0} \quad \text{oder}$$

$$2{,}10209 = \text{B} + 2{,}35889 - \frac{\text{C}}{228{,}5}$$

$$2{,}56467 = \text{B} + 2{,}40312 - \frac{\text{C}}{253{,}0}$$

$$0{,}46258 = 0{,}04423 - \text{C}\left(\frac{1}{253{,}0} - \frac{1}{228{,}5}\right)$$

$$0{,}41835 = 0{,}00042375\ \text{C}$$

$$\text{C} = 987{,}25;\ \text{davon}\ \log = 2{,}99443$$

$$\text{B} = 2{,}10209 - 2{,}35889 + \frac{1}{228{,}5}\,\text{C}$$

$$\text{B} = 4{,}06380$$

Da B und C hier nur genäherte Werthe vorstellen, die nicht einmal für die zwei zu Grunde gelegten Beobachtungen als die richtigen gelten, so setzen wir als die wirklichen Werthe $\text{B} = 4{,}06329 + \beta$, $\text{C} = 987{,}14 + \gamma$, so daſs

*) Vgl. N. phys. Wörterb. II. 345. Andere mehr oder weniger brauchbare Formeln s. in diesem Jahrb. 1830. Hft. 6. S. 200—208.

$\text{Log E} = 4{,}06329 + \beta + \text{Log}(213 + t) - \frac{987{,}14}{213+t} - \frac{\gamma}{213+t}$
oder, wenn E' die nach den genäherten Werthen von B und C berechnete Elasticität bezeichnet, $\text{Log } E = \text{Log } E' + \beta - \frac{\gamma}{213+t}$. Der Unterschied der genäherten und wirklichen Werthe $E' - E = \varepsilon$ wird immer aus sehr kleinen Elementen, deren höhere Potenzen und Producte man vernachläſsigen kann, bestehen, so daſs ε als das Differential von E anzusehen ist. Aber $d. \text{Log } E = \frac{d.E}{m.E}$, wenn $m = 2{,}302585093$, der Zahl, womit die *Brigg*'schen Logarithmen zu multipliciren, um natürliche zu erhalten. Also $\frac{\varepsilon}{mE} = \beta - \frac{\gamma}{213+t}$ oder $\varepsilon = mE(\beta - \frac{\gamma}{213+t}) = 2{,}3025851\, E.\, \beta - \frac{2{,}3025851\, E}{213+t} . \gamma = b\beta - c\gamma$, wenn man b und c die gehörigen Werthe unterlegt. Die Gleichung $b\beta - c\gamma$ drückt also den Unterschied des wahren vom genäherten Werth aus, oder bezeichnet den *Fehler*, der bei dem angenommenen B und C begangen wird. Nennen wir nun E° den beobachteten Werth und betrachten diesen als den wahren, so müſste $E' - E^{\circ} = l = b\beta - c\gamma$ seyn. Aber jede einzelne Beobachtung giebt uns ein anderes l, und wir erhalten so viele verschiedene $l = b\beta - c\gamma$ als Beobachtungen vorhanden sind. Um nun hieraus die wahrscheinlichsten Werthe von β und γ zu erhalten, fordert das Princip unserer Methode, daſs alle die Fehlergleichungen $o = b\beta - c\gamma - l$ einzeln zum Quadrat erhoben, sodann addirt und *ihre Summe zu einem Kleinsten gemacht werde*. Dieses geschieht, wenn man jedes Quadrat erst auf β, dann auf γ differentiirt und ihre Summe $= 0$ setzt. Wird das Ganze entwickelt, so erhält man eine Endgleichung, welche aus β, γ und den verschiedenen b, c, l aller einzelnen Fehlergleichungen zusammengesetzt ist. Bedeutet Σbb die Sum-

me der Quadrate aller b; Σbc die Summe der Producte aller b und c u. s. w., so hat die End- oder Fundamentalgleichung folgende Form:

$$\beta \Sigma bb + \gamma \Sigma bc + \Sigma bl = o, \text{ und}$$
$$\beta \Sigma bc + \gamma \Sigma cc + \Sigma cl = o.$$

Für unsere Beobachtungsreihe ergeben sich die Summen auf folgende Art:

$$\Sigma bb = 30014407;\ \Sigma bc = -118308{,}67;\ \Sigma cc = 478{,}1587;$$
$$\Sigma bl = -18450{,}242;\ \Sigma cl = 68{,}27817,$$

und durch Substitution derselben die beiden *Fundamentalgleichungen*:

$$30014407.\ \beta - 118308{,}67.\ \gamma - 18450{,}242 = 0$$
$$-118308{,}67.\ \beta + 478{,}1587.\ \gamma + 68{,}27817 = 0$$

Daraus folgt durch Elimination:

$\beta = +0{,}0020987$ davon der log. $= 7{,}32195$; B $= 4{,}0653887$
$\gamma = +0{,}3764826$ . . . . $= 9{,}57574$; C $= 987{,}5164$.

Die wahre *Formel* ist also:

$$\text{Log } E = 4{,}0653887 + \text{Log } (213 + t) - \frac{987{,}5164}{213 + t}$$

Die daraus berechneten wahren Werthe der den Temperaturen zugehörigen Elasticitäten, nebst den wesentlichen Bestandtheilen der ganzen Rechnung sind in nachstehender Tabelle enthalten. In ihr befinden sich für jede Temperatur, von 7° bis 47°,5 die *Elemente* um E' zu berechnen; dann die Differenz $E' - E^{\circ} = l$; dann die Quadrate und Producte bb, bc, cc, bl, cl, welche alle gehörig summirt und mit β und γ verbunden die Fundamentalgleichungen bilden; aus den gefundenen β und γ sind dann die Producte $b\beta$ und $c\gamma$ und hieraus, nach der Formel $E' - E = b\beta - c\gamma$, der Unterschied des angenäherten Werthes vom wahren bestimmt, sodann der wahre Werth selbst und der Unterschied des wahren (nach der corrigirten Formel berechneten) vom beobachteten aufgeführt.

	7°	7°,5	8°,0	8°,5	9°,0	9°,5	10°,0	10°,5	11°,0	11°,5	12°,0
Compl. log $(213+t)$	7,65758	7,65659	7,65561	7,65463	7,65365	7,65267	7,65170	7,65072	7,64975	7,64878	7,64782
Log $\frac{c}{213+t}$	0,65196	0,65097	0,64999	0,64901	0,64803	0,64705	0,64608	0,64510	0,64413	0,64316	0,64220
$\frac{c}{213+t}$	4,48700	4,47680	4,4667	4,4567	4,4466	4,4376	4,4267	4,4167	4,4079	4,3970	4,3873
B + Log $(213+t)$	6,40571	6,40670	6,40768	6,40866	6,40964	6,41062	6,41159	6,41257	6,41354	6,41451	6,41547
Log E'	1,91871	1,92990	1,94098	1,95196	1,96304	1,97302	1,98489	1,99587	2,00564	2,01751	2,02817
E'	82,93	85,09	87,29	89,53	91,84	93,98	96,58	99,05	101,31	104'11	106,70
beobachtetes E^0	83,24	84,62	87,5	88,5	91,62	94,12	96,62	98,50	101,12	103,75	106,75
$l=E'-E^0$	−0,31	+0,47	−0,21	+1,03	+0,22	−0,14	−0,04	+0,55	+0,19	+0,36	−0,05
Log l	9,49136	9,67210	9,32222	0,01284	9,34242	9,14613	8,60206	9,74036	9,27875	9,55630	8,69897
Log b=Log 2,30259E^0	2,28093	2,29212	2,30320	2,31418	2,32526	2,33524	2,34711	2,35809	2,36786	2,37973	2,39039
Log c=Log $\frac{2,30259\,E^0}{213+t}$	9,93851	9,94871	9,95881	9,96881	9,97891	9,98791	9,99881	0,00881	0,01761	0,02851	0,03821
Log bl	1,77229	1,96412	1,62542	2,32702	1,66768	1 46137	1,94917	2,09845	1,64661	1,93603	1,08936
Log cl	9,32987	9,62081	9,28103	9,98165	9,32133	9,13404	8,60087	9,74917	9,29636	9,58481	8,73718
Log bc	2,21944	2,24083	2,26201	2,28299	2,30417	2,32315	2,34592	2,36690	2,38547	2,40824	2,42860
bl	−59,196	92,070	−42,210	212,335	46,524	−28,931	−8,895	125,444	44,321	86,304	−12,285
cl	0,21373	−0,41765	0,19100	−0,95862	−0,20957	0,13616	0,03989	−0,56126	−0,19786	−0,38442	0,05460
bc	−256,74	−174,11	−182,81	−191,86	−201,45	−210,45	−221,78	−232,75	−242,92	−256,00	−268,29
bb	36464	38392	40102	42497	44722	46826	49456	52021	54414	57473	60364
cc	0,7534	0,7896	0,8272	0,8662	0,9074	0,9458	0,9945	1,0414	1,0845	1,1403	1,1924
Log $b\beta$	9,60288	9,61407	9,62515	9,63613	9,64721	9,65719	9,66906	9,68004	9,68981	9,70168	9,71234
Log $c\gamma$	9,51445	9,52445	9,53455	9,54455	9,55465	9,56365	9,57455	9,58455	9,59335	9,60425	9,61395
$b\beta$	+0,401	+0,411	+0,422	+0,433	+0,444	+0,454	+0,467	+0,479	+0,490	+0,503	+0,516
$c\gamma$	−0,327	−0,335	−0,342	−0,350	−0,359	−0,366	−0,375	−0,384	−0,392	−0,402	−0,411
berechnetes E	82,994	85,166	87,370	89,613	91,925	94,068	96,674	99,145	101,408	104,211	106,805
Untersch. des berech. beobachteten E	−0,246	+0,546	−0,130	+1,113	+0,305	−0,052	+0,054	+0,645	+0,288	+0,461	+0,055

	12°,5	13°,0	13,5°	14°,0	14°,5	15°,0	15°,5	16°,0	16°,5	17°,0	17°,5
Compl. log $(213+t)$	7,64685	7,64589	7,64493	7,64397	7,64302	7,64207	7,64111	7,64016	7,63922	7,63827	7,63733
Log $\frac{c}{213+t}$	0,64123	0,64027	0,63931	0,63835	0,63740	0,63645	0,63549	0,63454	0,63360	0,63265	0,63171
$\frac{c}{213+t}$	4,3775	4,3679	4,3582	4,3486	4,3391	4,3296	4,3201	4,2106	4,3013	4,2919	4,2826
$B+$Log $(213+t)$	6,41644	6,41740	6,41836	6,41932	6,42027	6,42122	6,42218	6,42313	6,42407	6,42502	6,42596
Log E'	2,03994	2,04950	2,06016	0,07072	2,08117	2,09162	2,10208	2,11352	2,12277	2,13312	2,14336
E'	109,63	112,07	114,86	117,68	120,55	123,48	126,50	129,58	132,67	135,87	139,11
beobachtetes E^o	109,75	111,75	115,25	117,87	120,50	123,50	126,37	129,37	132,5	135,75	139,25
$l=E'-E^o$	−0,12	+0,32	−0,39	−0,19	−0,05	−0,02	+0,13	+0,21	+0,17	+0,12	−0,14
Log l	9,07918	9,50515	9,59106	9,27875	8,69897	8,30103	9,11349	9,32222	9,23045	9,07918	9,14613
Log $b=$Log$2{,}30259E^o$	2,40216	2,41172	2,42238	2,43294	2,44339	2,45384	2,46430	2,47574	2,48499	2,49534	2,50558
Log $c=$Log$\frac{2{,}30259E^o}{213+t}$	0,04901	0,05761	0,06731	0,07691	0,08641	0,09591	0,10541	0,11590	0,12421	0,13361	0,14291
Log bl	1,48134	1,91687	2,01344	1,70169	1,14227	0,75487	1,57779	1,79796	1,71544	1,57252	1,65171
Log cl	9,12819	9,56276	9,65837	9,35566	8,78538	8,39694	9,21890	9,43812	9,35466	9,21279	9,28904
Log bc	2,45117	2,46933	2,48969	2,50985	2,52980	2,54975	2,56971	2,59164	2,60920	2,62895	2,64649
bl	−30,293	82,580	−103,119	−50,314	−13,873	−5,686	37,826	62,800	51,933	37,370	−44,843
cl	0,13433	−0,36539	0,45538	0,22681	0,06100	0,02494	−0,16554	−0,27423	−0,22629	−0,16323	0,19454
bc	−282,60	−294,67	−308,11	−323,84	−338,69	−354,61	−371,29	−390,52	−406,63	−425,55	−443,09
bb	63728	66595	69945	73432	77052	80850	84840	89430	93322	97878	102603
cc	1,2532	1,3038	1,3634	1,4250	1,4887	1,5553	1,6249	1,7053	1,7718	1,8502	1,9312
Log $b\beta$	9,72411	9,73367	9,74434	9,75489	9,76534	9,77579	9,78625	9,79769	9,80694	9,81729	9,82753
Log $c\gamma$	9,62475	9,63335	9,64305	9,65265	9,66215	9,67165	9,68115	9,69164	9,69995	9,70935	9,71865
$b\beta$	+0,530	+0,542	+0,555	+0,570	+0,583	+0,597	+0,611	+0,628	+0,641	+0,667	+0,672
$c\gamma$	−0,421	−0,430	−0,441	−0,449	−0,459	−0,470	−0,480	−0,492	−0,501	−0,572	−0,523
berechnetes E	109,737	112,182	114,974	117,801	120,574	123,607	126,631	129,716	132,810	136,015	139,259
Untersch. des berech. u. beobachteten E	−0,013	+0,432	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

	18°,0	18°,5	19°,0	19°,5	20°,0	20°,5	21°,0	21°,5	22°,0	22°,5
Compl. log $(213+t)$	7,63639	7,63545	7,63451	7,63358	7,63264	7,63171	7,63078	7,62986	7,62893	7,62801
Log $\frac{c}{213+t}$	0,63077	0,62983	0,62889	0,62796	0,62702	0,62609	0,62506	0,62624	0,62531	0,62239
$\frac{c}{213+t}$	4,2437	4,2641	4,2549	4,2458	4,2368	4,2276	4,2185	4,2096	4,2006	4,2917
$B+$Log $(213+t)$	6,42690	6,42784	6,42878	6,42971	6,43065	6,43158	6,43251	6,43343	6,43436	6,43528
Log E'	2,15350	2,16374	2,173588	2,18391	2,19385	2,20398	2,21401	2,22383	2,23376	2,24358
E'	142,40	145,79	149,24	152,73	156,26	159,95	163,68	167,43	171,30	175,22
beobachtetes $E°$	142,25	146,12	148,81	152,81	156,25	160,12	163,62	168,0	171,62	175,00
$l=E'-E°$	+0,15	+0,33	+0,43	−0,08	+0,01	−0,170	−0,060	−0,57	−0,32	+0,22
Log l	9,17609	9,51851	9,63347	8,90309	8,00000	9,23045	8,77815	9,77587	9,50515	9,34242
Log $b=$Log$2,30259E°$	2,51572	2,52596	2,53610	2,54613	2,55607	2,56620	2,57623	2,58605	2,59598	2,60580
Log $c=$Log$\frac{2,30259E°}{213+t}$	0,15211	0,16141	0,17061	0,17971	0,18871	0,19791	0,20701	0,21591	0,22491	0,23381
Log bl	1,69181	2,04447	2,16957	1,44922	0,55607	1,79665	1,35438	2,34192	2,10113	1,94822
Log cl	9,32820	9,67991	9,70408	9,08280	8,18871	9,42836	8,98516	9,97196	9,73006	9,57623
Log bc	2,66783	2,68737	2,70671	2,72584	2,74478	2,76411	2,78324	2,80196	2,82089	2,83981
bl	49,812	110,782	147,766	−28,136	3,598	−62,611	−22,615	−219,745	−126,221	88,760
cl	−0,21291	−0,47853	−0,50592	0,12100	−0,01544	0,26814	0,09664	0,93708	0,53710	−0,37690
bc	−465,40	−486,82	−508,99	−531,91	−555,62	−580,91	−607,07	−633,81	−662,05	−691,53
bb	107508	112799	118087	123669	129461	135654	141991	148623	155582	167280
cc	2,0147	2,1029	2,1939	2,2878	2,3841	2,4878	2,5943	2,7028	2,8172	2,9531
Log $b\beta$	9,83767	9,84791	9,85805	9,86808	9,87804	9,88815	9,89808	9,90800	9,92795	9,92775
Log $c\gamma$	9,72785	9,73715	9,74635	9,75545	9,76445	9,77364	9,78275	9,79165	9,80065	9,80955
$b\beta$	+0,688	+0,705	+0,721	+0,738	+0,756	+0,773	+0,791	+0,809	+0,828	+0,847
$c\gamma$	−0,534	−0,546	−0,558	−0,569	−0,581	−0,594	−0,606	−0,619	−0,632	−0,645
berechnetes E	142,559	146,699	149,403	152,899	156,435	160,129	163,745	167,050	171,176	175,422
Untersch. des berechn. u. beobachteten E	+0,304	+0,489	+0,593	+0,089	+0,185	+0,009	+0,125	−0,380	−0,124	+0,422

	23°,0	23°,5	24°,0	24°,5	25°,0	25°,5	26°,0	26°,5	27°,0	27°,5
Compl. log $(213+t)$	7,62709	7,62617	7,62525	7,62434	7,62340	7,62255	7,62160	7,62069	7,61979	7,61888
$\mathrm{Log}\,\frac{c}{213+t}$	0,62147	0,62055	0,61963	0,61873	0,61780	0,61691	0,61598	0,61507	0,61417	0,61326
$\frac{c}{213+t}$	4,2828	4,1740	4,1651	4,1565	4,1476	4,1391	4,1303	4,1216	4,1131	4,1045
$B+\mathrm{Log}\,(213+t)$	6,43620	6,43712	6,43804	6,43895	6,43987	6,44076	6,44169	6,44260	6,44350	6,4441
Log E'	2,25340	2,26314	2,27294	2,28245	2,29227	2,30166	2,31139	2,32100	2,33040	2,33991
E'	179,22	183,29	187,48	191,62	196,005	200,29	204,83	209,41	213,99	218,73
beobachtetes E^0	179,12	183,62	187,62	192,12	196,375	201,375	205,125	209,500	213,75	219,125
$l=E'-E^0$	+0,03	−0,33	−0,14	−0,50	−0,37	−1,085	−0,295	−0,09	+0,24	−0,395
Log l	8,47712	9,51851	9,14613	9,69897	9,56820	0,03543	9,46982	8,95424	9,38021	9,59660
Log b=Log 2,30259 E^0	2,61512	2,62536	2,63516	2,64467	2,65449	2,66388	2,67361	2,68322	2,69262	2,70213
Log c=Log $\frac{2,30259\,E^0}{213+t}$	0,24271	0,25153	0,26041	0,26901	0,27789	0,28641	0,29521	0,30391	0,31241	0,32101
Log bl	1,09274	2,14387	1,78129	2,34364	2,22269	2,69931	2,14343	1,63746	2,07282	2,29873
Log cl	8,71983	9,77004	9,40654	9,96798	9,84609	0,32184	9,76503	9,25815	9,69262	9,91761
Log bc	2,85833	2,87689	2,89557	2,91368	2,93238	2,95029	2,96882	2,98713	3,00103	3,02314
bl	12,381	−139,281	−60,436	−220,616	−166,99	−500,39	−139,13	−43,40	118,26	−198,95
cl	−0,05246	0,58890	0,25500	0,92892	0,70160	2,09815	0,58214	0,18120	−0,49274	0,82720
bc	−721,65	−753,16	−786,27	−819,75	−855,22	−891,85	−930,72	−970,80	−1002,37	−1054,74
bb	170310	178123	186346	194689	203695	212696	222444	232509	242795	253665
cc	3,0579	3,1846	3,3176	3,4516	3,5957	3,7396	3,8942	4,0534	4,2152	4,3855
Log $l\beta$	9,93757	9,94731	9,95711	9,96662	9,97644	9,98583	9,99556	0,00517	0,01457	0,02408
Log $c\gamma$	9,81845	9,82727	9,83615	9,84475	9,85363	9,86215	9,87095	9,87965	9,88815	9,89575
$l\beta$	+0,866	+0,886	+0,906	+0,926	+0,947	+0,968	+0,990	+1,012	+1,034	+1,057
$c\gamma$	−0,658	−0,672	−0,686	−0,699	−0,714	−0,728	−0,743	−0,758	−0,773	−0,787
berechnetes E	179,358	183,504	187,700	191,847	196,241	200,530	205,077	209,664	213,771	219,000
Untersch. des berechn. u. beobachteten E	+0,238	−0,116	+0,080	−0,273	−0,134	−0,845	−0,048	+0,164	+0,021	−0,125

	28°,0	28°,5	29°,0	29°,5	30°,0	30°,5	31°,0	31°,5	32°,0	32°,5
Compl. log $(213+t)$	7,61798	7,61708	7,61618	7,61529	7,61439	7,61350	7,61261	7,61172	7,61083	7,60995
Log $\frac{c}{213+t}$	0,61236	0,61146	0,61056	0,60967	0,60877	0,60788	0,60699	0,60610	0,60521	0,60433
$\frac{c}{213+t}$	4,0960	4,0875	4,0791	4,0707	4,0623	4,0540	4,0456	4,0374	4,0291	4,0210
$B+$Log $(213+t)$	6,44531	6,44621	6,44711	6,44800	6,44890	6,44979	6,45068	6,45157	6,45246	6,45334
Log E'	2,34931	2,35871	2,36801	2,37730	2,38660	2,39579	2,40508	2,41413	2,42336	2,43234
E'	223,515	228,405	233,35	238,39	243,555	248,765	254,145	259,49	265,07	270,610
beobachtetes E^0	224,375	227,875	233,375	238,0	243,125	248,25	253,875	259,125	264,375	269,875
$l=E'-E^0$	−0,86	+0,53	−0,025	+0,39	+0,43	+0,51	+0,27	+0,365	+0,695	+0,535
Log l	9,93450	9,72428	8,39794	9,59106	9,63347	9,70757	9,43136	9,56229	9,84198	9,72835
Log b=Log 2,30259 E^0	2,71153	2,72093	2,73023	2,73952	2,74882	2,75801	2,76730	2,77635	2,78558	2,79456
Log c=Log $\frac{2,30259\,E^0}{213+t}$	0,32951	0,33801	0,34641	0,35481	0,36321	0,37151	0,37991	0,38807	0,39641	0,40451
Log bl	2,64603	2,44521	1,12817	2,33058	2,38229	2,46558	2,19866	2,33864	2,62756	2,52291
Log cl	0,26401	0,06229	8,73873	9,94587	9,99668	0,07908	9,81127	9,95036	0,23839	0,13286
Log bc	3,04104	3,05894	3,07102	3,09433	3,11103	3,12952	3,14721	3,16442	3,18199	3,19907
bl	−442,62	278,75	−13,43	209,21	241,15	292,13	158,00	218,09	424,28	333,35
cl	1,83658	−1,15422	0,05479	−0,88282	−0,99238	−1,19972	−0,64754	−0,89200	−1,73136	−1,35788
bc	−1099,10	−1145,35	−1177,66	−1242,60	−1291,30	−1347,48	−1403,50	−1460,22	−1420,51	−1581,50
bb	264887	276605	288709	301328	314514	328110	342452	357026	372519	388258
cc	4,5606	4,7427	4,9295	5,1241	5,3262	5,5338	5,7520	5,9723	6,20601	6,4420
Log $b\beta$	0,03348	0,04288	0,05218	0,06147	0,07077	0,07996	0,08925	0,09830	0,10753	0,11651
Log $c\gamma$	9,90525	9,91375	9,92215	9,93055	9,93895	9,94725	9,95565	9,96381	9,97215	9,98025
$b\beta$	+1,080	+1,104	+1,128	+1,152	+1,177	+1,202	+1,228	+1,254	+1,281	+1,308
$c\gamma$	−0,804	−0,820	−0,836	−0,852	−0,869	−0,886	−0,903	−0,920	−0,938	−0,956
berechnetes E	223,791	228,689	233,617	239,080	243,943	249,076	254,470	259,824	265,413	270,762
...ersch. des berechn.										

	33°,0	33°,5	34°,0	34°,5	35°,0	35°,5	36°,0	36°,5	37°,0	37°,5
Compl. log $(213+t)$	7,60906	7,60818	7,60730	7,60642	7,60555	7,60467	7,60380	7,60293	7,60206	7,60119
Log $\frac{c}{213+t}$	0,60344	0,60256	0,60168	0,60070	0,59993	0,59905	0,59818	0,59731	0,59644	0,59557
$\frac{c}{213+t}$	4,0127	4,0046	3,9965	3,9875	3,9805	3,9724	3,96445	3,97645	3,94857	3,94064
B + Log $(213+t)$	6,45423	6,45511	6,45599	6,45687	6,45774	6,45862	6,45949	6,46036	6,46123	6,46210
Log E'	2,44153	2,45051	2,45949	2,46937	2,47724	2,48622	2,49504	2,50391	2,51266	2,52136
E'	276,39	282,17	288,067	294,69	300,08	306,35	312,635	319,09	325,58	332,17
beobachtetes E^0	275,875	281,50	287,375	292,375	299,875	305,625	312,125	318,50	325,625	332,75
$l = E' - E^0$	+ 0,515	+ 0,67	+ 0,692	+ 2,315	+ 0,105	+ 0,725	+ 0,510	+ 0,59	− 0,045	+ 0,58
Log l	9,71181	9,82607	9,84011	0,36455	9,02119	9,86034	9,70757	9,77085	8,65321	9,76343
Log b = Log $2,30259 E^0$	2,80375	2,81273	2,82171	2,83159	2,83946	2,84844	2,85726	2,86613	2,87488	2,88358
Log c = Log $\frac{2,30259\,E^0}{213+t}$	0,41281	0,42091	0,42951	0,43801	0,44591	0,45317	0,46106	0,46906	0,47694	0,48477
Log bl	2,51556	2,62880	2,66182	3,19614	1,86065	2,70878	2,56483	2,63898	2,42809	2,64701
Log cl	0,12462	0,24698	0,27962	0,80256	9,46710	0,31351	0,16863	0,24191	9,13015	0,24320
Log bc	3,21656	3,23364	3,25122	3,26906	3,28537	3,30161	3,31832	3,33919	3,35182	3,36815
bl	327,76	425,40	459,01	1570,85	72,55	511,42	367,14	435,49	− 267,97	44[illegible]
cl	− 1,33249	− 1,76596	− 1,90378	− 6,34686	− 0,29366	− 2,05829	− 1,47445	− 1,74542	0,13495	− [illegible]
bc	− 1646,50	− 1712,54	− 1783,28	− 1858,06	− 1929,17	− 2002,67	− 2081,23	− 2183,69	− 2248,12	− 2335,34
bb	405040	422120	439970	459390	477440	497600	518215	544815	562030	585000
cc	6,6930	6,9473	7,2230	7,5166	7,7950	8,0600	8,3584	8,7522	8,9925	9,3226
Log $b\beta$	0,12570	0,13468	0,14266	0,15354	0,16141	0,17039	0,17921	0,18808	0,19673	0,20553
Log $c\gamma$	9,98855	9,99665	0,00525	0,01475	0,02165	0,02891	0,03680	0,04480	0,05268	0,06051
$b\beta$	+ 1,336	+ 1,364	+ 1,389	+ 1,424	+ 0,450	+ 0,480	+ 1,511	+ 1,542	+ 1,573	+ 1,605
$c\gamma$	− 0,974	− 0,992	− 1,012	− 1,035	− 1,051	− 0,069	− 1,088	− 1,109	− 1,129	− 1,149
berechnetes E	276,752	282,542	288,447	295,079	300,379	306,761	313,058	319,523	326,024	333,786
Untersch. des berechn. u. beobachteten E	+ 0,877	+ 1,042	+ 1,072	+ 2,704	+ 0,504	+ 1,136	+ 0,933	[illegible]	+ 0,399	+ 1,036

	$38^{\circ},0$	$38^{\circ},5$	$39^{\circ},0$	$39^{\circ},5$	$40^{\circ},0$	$40^{\circ},5$	$41^{\circ},0$	$41^{\circ},5$	$42^{\circ},0$	$42^{\circ},5$
Compl. log $(213+t)$	7,60033	7,59946	7,59860	7,59774	7,59688	7,59602	7,59516	7,59431	7,59346	7,59261
$\text{Log}\,\frac{c}{213+t}$	0,59471	0,59384	0,59298	0,59212	0,59126	0,59046	0,58954	0,58867	0,58784	0,58699
$\frac{c}{213+t}$	3,9331	3,9250	3,9173	3,90945	3,9017	3,8940	3,8864	3,87855	3,8712	3,8636
$B+\text{Log}\,(213+t)$	6,46296	6,46383	6,46469	6,46555	6,46641	6,46727	6,46812	6,46898	6,46983	6,47068
Log E'	2,52936	2,53883	2,54739	2,55610	2,56471	2,57327	2,58172	2,59043	2,59863	2,60708
E'	338,73	345,81	352,68	359,83	367,04	374,34	381,70	389,43	396,85	404,65
beobachtetes E°	339,125	346,375	354,875	360,32	367,625	375,625	382,375	390,125	396,875	406,5
$l=E'-E^{\circ}$	−0,395	−0,565	−2,195	−0,49	−0,585	−1,285	−0,675	−0,695	−0,025	−1,85
Log l	9,59660	9,75205	0,34143	9,69020	9,76716	0,09968	9,82930	9,84198	8,39794	0,26717
$\text{Log}\,b=\text{Log}\,2,30259E^{\circ}$	2,89208	2,90105	2,90961	2,91832	2,92693	2,93549	2,94394	2,95265	2,96085	2,96730
$\text{Log}\,c=\text{Log}\,\frac{2,30259\,E^{\circ}}{213+t}$	0,49241	0,50051	0,50821	0,51606	0,52381	0,53151	0,53910	0,54696	0,55431	0,55991
Log bl	2,48868	2,65310	3,25104	2,60852	2,69603	3,03517	2,77324	2,79463	1,35879	3,23447
Log cl	0,08901	0,25256	0,85925	0,20626	0,29097	0,63119	0,36840	0,38894	8,95225	0,79438
Log bc	3,38489	3,40156	3,41782	3,43438	3,45074	3,46700	3,48304	3,49961	3,51516	3,52721
bl	−395,00	−449,83	−1782,50	−405,99	−496,63	−1084,35	−593,26	−623,20	−22,84	−1715,81
cl	1,22747	1,78879	7,23183	1,60789	1,95422	4,27750	2,33561	2,44872	0,08959	6,22843
bc	−2423,76	−2520,93	−2617,10	−2718,28	−2823,19	−2930,90	−3041,15	−3159,41	−3274,61	−3366,74
bb	608360	634010	659514	686500	714267	742983	772467	804080	835020	860200
cc	9,6565	10,0236	10,3352	10,7679	11,1589	11,5617	11,9729	12,4142	12,8413	13,1771
Log $b\beta$	0,21403	0,22300	0,23156	0,24027	0,24888	0,25744	0,26589	0,27460	0,28280	0,28925
Log $c\gamma$	0,06815	0,07625	0,08395	0,09180	0,09955	0,10725	0,11484	0,12270	0,13005	0,13565
$b\beta$	+1,637	+1,671	+1,704	+1,739	+1,774	+1,809	+1,844	+1,882	+1,918	+1,946
$c\gamma$	−1,170	−1,192	−1,213	−1,235	−1,258	−1,280	−1,303	−1,326	−1,349	−1,367
berechnetes E	339,197	346,289	353,171	360,334	367,556	374,869	382,241	389,986	397,409	405,229
Untersch. des berechn. u. beobachteten E	+0,072	−0,086	−1,704	+0,014	−0,069	−0,756	−0,134	−0,139	+0,544	−1,271

	43°,0	43°,5	44°,0	44°,5	45°,0	46°,0	46°,5	47°,0	47°,5
Compl. log $(213+t)$	7,59176	7,59091	7,59006	7,58922	7,58838	7,58670	7,58586	7,58503	7,58419
$\text{Log}\,\frac{c}{213+t}$	0,58614	0,58529	0,58444	0,58360	0,58276	0,58108	0,58024	0,57941	0,57847
$\frac{c}{213+t}$	3,8560	3,84855	3,8410	3,83355	3,82617	3,8114	3,8010	3,7967	3,7894
$B+\text{Log}\,(213+t)$	6,47153	6,47238	6,47322	6,47407	6,47491	6,47669	6,47743	6,47826	6,47910
Log E'	2,61553	2,62383	2,63222	2,64052	2,64874	2,66529	2,67343	2,68156	2,68970
E'	412,60	420,56	428,77	437,04	445,39	462,69	471,44	480,36	489,44
beobachtetes E^o	414,625	421,75	431,5	439,125	447,0	462,125	472,5	482,0	494,0
$l=E'-E^o$	−2,025	−1,19	−2,73	−2,085	−1,61	+0,565	−1,06	−1,63	−4,56
Log l	0,30643	0,07555	0,43616	0,31911	0,20683	9,75205	8,90309	0,21219	0,65896
Log b=Log 2,30259 E^o	2,97775	2,98605	2,99444	3,00272	3,01096	3,02751	3,03655	3,04378	3,05192
$\text{Log}\,c=\text{Log}\,\frac{2,30259\,E^o}{213+t}$	0,56951	0,57695	0,58450	0,59194	0,59934	0,61421	0,62171	0,62881	0,63611
Log bl	3,28418	3,06160	3,43060	3,32183	3,21779	2,77956	1,93964	3,25597	3,71088
Log cl	0,87594	0,65250	1,02066	0,91105	0,80617	0,36626	9,52480	0,84100	1,29507
Log bc	3,54726	3,56300	3,57894	3,59466	3,61030	3,64172	3,65826	3,67259	3,68803
bl	−1923,87	−1152,40	−2695,25	−2098,10	−1651,16	601,95	−87,02	−1802,88	−1539,00
cl	7,51517	4,49260	10,48714	8,14800	6,39986	−2,32411	0,33481	6,93429	19,7273
bc	−3525,82	−3655,95	−3792,63	−3932,42	−4076,69	−4382,50	−4552,60	−4705,33	−4875,66
bb	902600	937780	974720	1012605	1051762	1135060	1183314	1223380	1270110
cc	13,7727	14,2528	14,7571	15,2716	15,8008	16,9210	17,515	18,098	18,716
Log $b\beta$	0,29970	0,30800	0,31639	0,32467	0,33291	0,34946	0,35850	0,36573	0,37387
Log $c\gamma$	0,14525	0,15269	0,16024	0,16768	0,17508	0,18995	0,19745	0,20455	0,21185
$b\beta$	+1,994	+2,032	+2,072	+2,112	+2,152	+2,236	+2,283	+2,321	+2,365
$c\gamma$	−1,397	−1,421	−1,446	−1,471	−1,496	−1,549	−1,576	−1,601	−1,629
berechnetes E	413,197	421,171	429,096	437,681	446,046	463,377	472,237	481,09	490,176
Untersch. des berechn. u. beobachteten E	−1,428	−0,579	−2,104	−1,444	−0,954	+1,252	−0,368	−0,910	−3,824

Wir können nun mit Hülfe der Tabelle noch mehrere interessante Beziehungen, welche die Wahrscheinlichkeit darbietet, entwickeln. (Vgl. *Gaufs*, *Theoria combinationis observationum erroribus minimis obnoxiae*, p. 26.)

Um *das Gewicht* von β und γ zu bestimmen, wählen wir zwei unbestimmte Coëfficienten x und y in der Art, dafs

$$\Sigma bb.x + \Sigma bc.y = 1$$
$$\Sigma cc.\,y + \Sigma bc.x = 0; \text{ oder hier}$$
$$30014407\,x - 118308{,}67\,y = 1$$
$$478{,}1587\,y - 118308{,}67\,x = 0$$

Daraus ergiebt sich $x = 0{,}0000013466$, also das Gewicht von β oder $p = \frac{1}{x} = 742620$.

Eben so wählen wir zwei andere unbestimmte Coëfficienten t, u und machen

$$t\Sigma bb + u\Sigma bc = 0$$
$$t\Sigma bc + u\Sigma cc = 1 \text{ oder}$$
$$30014407\,t - 118308{,}67\,u = 0$$
$$-118308{,}76 + 478{,}1587\,u = 1$$

Daraus folgt dann $u = 0{,}084526$ und das Gewicht von $\gamma = p' = \frac{1}{u} = 11{,}83$.

Berechnen wir aus β und γ die wahren oder doch wahrscheinlichen Werthe der Beobachtungen und nehmen die Summe der Quadrate der in der Tabelle angegebenen Unterschiede zwischen den berechneten und beobachteten Werthen: so erhalten wir

S (= Summe der Quadrate der Differenzen) $= 58{,}167114$.

Also das Quadrat des *mittlern Fehlers* einer Beobachtung

$$mm = \frac{S}{\text{Zahl der Beobachtungen}} = \frac{58{,}167114}{79} = 0{,}736293.$$

Daraus der *mittlere Fehler* $m = \sqrt{0{,}736293} = 0{,}858$ Linien. Dieser Werth wird auf 0,747 reducirt, wenn wir bei der Berechnung die letzte Beobachtung bei $47^\circ{,}5$,

wo sich die stärkste Differenz von beinahe 4 Linien zeigt, weglassen.

Der mittlere, in der Bestimmung von β oder B zu fürchtende Fehler m' ist $= \frac{m}{\sqrt{p}} = \frac{0,858}{\sqrt{742620}} = 0,0009956$; eben so der mittlere, in der Bestimmung von γ oder C zu fürchtende Fehler $m'' = \frac{m}{\sqrt{p'}} = \frac{0,858}{\sqrt{11,83}} = 0,2494$.

Da die Reihenfolge der Elasticitäten in der mitgetheilten Tabelle nur bis $+ 7^\circ$ geht, so habe ich, nach Anleitung der entwickelten Formel, dieselbe herabwärts bis $- 7^\circ$ berechnet. So weit gehen nämlich auch meine mit dem beschriebenen Instrumente zu anderen Zeiten angestellten Beobachtungen.

Die beobachteten E sind das Mittel aus zwei Beobachtungs-Reihen, wovon die letztere wieder steigend und sinkend abgelesen wurde. Bei dieser mufs ich auch noch bemerken, dafs in der Nähe von — 3 bis — 7° das Quecksilber bedeutend sank, von 39,25 Linien allmälig herab bis 29,5 Linien. Ich schreibe dieses einer weit stärkern Erkältung zu als das Thermometer anzeigte. Denn da die Erniedrigung der Temperatur durch eine künstliche Kälte-Mischung geschah, die in einem Gefäfse, worin das Instrument und das Thermometer standen, vorgenommen wurde, und die Versuchszeit kaum eine halbe Stunde dauerte, so läfst sich keineswegs annehmen, dafs durch die ganze festgefrorne Masse hindurch das Quecksilber und der Schwefelalkohol gleiche Temperatur angenommen hätten. Einer Elasticität von 29,5 Linien entspricht eine Temperatur von — 11,5. Da die andere Beobachtungsreihe, wohl aus demselben Grunde, etwas zu hohe Zahlen für die Elasticitäten

gab, so wich das Mittel nicht sehr von den berechneten ab. Auf jeden Fall ist hier den letzteren das meiste Zutrauen zu schenken, da die Sicherheit der Beobachtung bei einer äufseren Temperatur von 5° ganz unmöglich ward. Jedenfalls aber zeigt der Erfolg, dafs die Druckkraft der Dämpfe des Schwefelkohlenstoffs auch bei sehr niedrigen Temperatur-Graden demselben Gesetze folge als bei höheren.

Temperatur R	E^0 beobachtet	E berechnet	$E - E^0$
+ 6°,5	80,75 Linien	81,063 Lin.	+ 0,313 Lin.
6°,0	78,00 —	78,801 —	+ 0,801 —
5°,5	77,00 —	76,797 —	— 0,203 —
5°,0	75,00	74,808	— 0,192
4°,5	72,90	72,870	— 0,030
4°,0	71,00	70,947	— 0,053
3°,5	69,30	69,111	— 0,189
3°,0	65,10	65,757	+ 0,657
2°,5	64,80	65,529	+ 0,729
2°,0	63,30	63,786	+ 0,486
1°,5	61,90	62,090	+ 0,190
1°,0	60,25	60,423	+ 0,173
0°,5	58,00	58,666	+ 0,666
0°,0	58,50	58,407	— 0,093
— 0°,5	57,00	55,532	— 1,560
— 1°,0	55,50	54,152	— 1,348
— 1°,5	49,50	52,674	+ 3,174
— 2°,0	48,60	51,224	+ 2,624
— 2°,5	46,70	49,812	+ 3,112
— 3°,0	44,00	48,429	+ 4,429
— 3°,5	41,25	47,084	+ 5,834
— 4°,0	40,36	45,776	+ 5,416
— 4°,5	39,75	44,483	+ 4,733
— 5°,0	39,00	43,227	+ 4,227
— 5°,5	38,30	42,005	+ 3,705
— 6°,0	38,00	40,809	+ 2,809
— 6°,5	34,50	39,637	+ 5,137
— 7°,0	32,00	38,508	+ 6,508

Wer nun die bisher dargelegten Vergleichungen zwischen den beobachteten und nach der Formel be-

rechneten Elasticitäten im Ganzen übersieht, wird nicht umhin können zuzugeben, dafs die Uebereinstimmung wahrhaft überraschend und bei einer so grofsen Menge von mannigfachen Umständen abhangenden Beobachtungen schwerlich daher abzuleiten sey, dafs entgegengesetzte Fehler sich gegenseitig ausglichen. Auch besitze ich eine fortwährende Controle über die berechneten Werthe in dem Dampfbarometer selbst. Dieses hängt mit seinem hermetisch eingeschlossenen Quecksilber und Schwefel-Kohlenstoff fortwährend an demselben Ort und *neben* ihm das Thermometer, dessen Skale in $\frac{1}{10}$ Grade *getheilt* ist. Beide nehmen die gleiche Lufttemperatur allmälig und gleichförmig an und diese ist, da die Sommermonate herankommen, beständig *im Steigen*. Wie ich hier die der Temperatur zugehörige Quecksilberhöhe mit Mufse beobachte, so bewährt sich täglich mehr ihr mit der Aussage der Formel beinahe vollkommen übereinstimmender Gang. Ein ähnliches Beispiel möchte im ganzen Gebiete dieser Lehre kaum aufzufinden seyn.

Vergleicht man die Elasticitäten unserer Tabelle mit denen für irgend eine andere Flüssigkeit, so zeigt sich auch hier, dafs der *Dalton*'sche Satz: dafs für gleiche Temperaturen über oder unter dem Siedepuncte den Dämpfen aller Flüssigkeiten gleiche Elasticitäten zugehören,*) entweder ganz unrichtig, oder doch nur innerhalb sehr weiter Gränzen von Fehlern zulässig sey.

Es bleibt nur noch übrig, die mit den Elasticitäten genau zusammenhangenden *Dichtigkeiten* der Dämpfe des Schwefel-Kohlenstoffes zu bestimmen.

*) Vgl. *Neues phys. Wörterb.* II. 365.

Der erste Versuch dazu rührt von *Cluzel* her; *)
ach ihm wiegen bei 18° C = 14° 4 R 60,35 Kub.
entim. trockene Luft 0°,0731 Gr. (also 100 Kub. Cent.
= 0°,127 Gr.) und 39,65 Kub. Cent. Dampf 0°,0670 Gr.
lso 100 Kub. Cent. 0,170 Gr.). Daraus würde folgen
ie Dichtigkeit des Dampfes zur Luft wie 0,170 : 0,121
= 1,405 : 1. Dieses Verhältnifs nach der weiter un-
en angegebnen Weise reducirt, würde die Dichtig-
eit des Dampfes bei 14° 4 R gegen die des Wassers
u 0,0016503 ergeben.

Durch unmittelbare Wägungen des Dampfes von
erschiedenen Temperaturen erhielt *Despretz* folgen-
e, von *Muncke* **) berechnete Werthe

bei 11°,82 R. Dichtigkeit gegen Wasser	0,0005540
— 12°,21 — — — —	0,0003504
— 12°,25 — — — —	0,0002958
— 12°,69 — — — —	0,0008733
— 13°,29 — — — —	0,0003237

Diese zeigen wiederum unter sich, (wie seine
ngegebenen Elasticitäten) keine Uebereinstimmung
nd geben noch dazu für höhere Temperaturen ge-
ingere Dichtigkeiten, da doch diese mit jenen wach-
en müssen, wenn man nur Sorge trägt, dafs genug
lüssigkeit vorhanden sey, damit der Dampf die sei-
er Temperatur entsprechende *Sättigung* annehme.

Aus den mit Recht berühmten und geschätzten
ntersuchungen *Gay-Lussac's* über die Dichtigkeit

*) In *Gilbert's* Ann. a. a. O. S. 429, Anm. — Er hatte ein Gemenge von Luft und Dampf gewogen (5565,098 Kub. Centim. = 7,798 Grm.) und nach seiner Annahme der Elasticität bei 18° C (s. oben) die Ausdehnung der Luft zu 1,657 gefunden (nach unserer Tabelle wäre sie nur 1,553).

**) *Neues phys. Wörterb.* II. 396.

der Dämpfe rührt auch eine Angabe über die d[...]
Schwefelkohlenstoffes her, wonach dessen Dampf 2,64
schwerer als atmosphärische Luft ist,*) vorausgesetz
daſs beide gleiche Temperatur haben. Ist nun da
Verhältniſs der Dichtigkeiten von Luft bei 0° und 28 Z
Barometer-Stand gegen Wasser im *Maximo* seiner
Dichtigkeit = 0,00128308 : 1, so ist es bei 37°,5 R
= 0,00128308 × 0,85423 : 1. Daraus folgt die Dichte
des Schwefelkohlenstoffdampfes bei seiner Siedhitze
zu der des Wassers = 0,0028987 : 1.

Diese Bestimmung habe ich in den nachfolgenden Rechnungen zu Grunde gelegt. Zwar hatte *ich* auch selbst versucht eine unmittelbare Wägung des Dampfes bei seiner Siedhitze auszuführen, und mich dabei des von *Schmidt* beim Wasserdampf angewandten Verfahrens**) bedient. Eine Kugel von etwa 2 Zoll Durchmesser wurde an eine umgebogene Thermometerröhre angeblasen, gewogen (Gewicht des Gefäſses und der eingeschlossenen Luft = $A + L$) und dann mit etwas Schwefelkohlenstoff gefüllt. Nachdem dieser zum Sieden gebracht und gerade verdampft war, wurde die Oeffnung mit etwas Wachs verschlossen und der Apparat gewogen (Gewicht des Gefäſses und des Dampfes = $A + D$), hierauf abgekühlt, geöffnet und wieder

*) Vgl. *Gilbert's* Ann. 1813. 11. S. 333. — Hier heiſst es, der Dampf sey 2,67 schwerer als Luft und *ein* Grm. Flüssigkeit gebe 0,397 Litr. Dampf. Nach einer neuern Angabe bei *Baumgartner* a. a. O. ist die Dichte = 2,6447. Nun gab (nach dem Berichte von *Biot*, *Traité* I. 296) *ein* Grm. Wasser bei 100° C 1,6964 Litr. Dampf, demnach würde (in Folge der letztern Bestimmung) *ein* Grm. Schwefelkohlenstoff bei derselben Temperatur fast genau 0,4 Litr. Dampf geliefert haben.

**) *Gren's* neues Journ. d. Ph. 1797. IV. 300.

gewogen (Gewicht des Gefäfses, des zersetzten Dampfes und der Luft $= A + D + L$). Das erste Gewicht vom dritten abgezogen giebt das des Dampfes, das zweite vom dritten abgezogen das des Dampfes. Somit ist das Verhältnifs der specifischen Gewichte beider für die Zeit der Beobachtung gegeben. Dieses Verfahren führt jedoch den grofsen Uebelstand mit sich, dafs beim Erhitzen der Kugel entweder der Dampf eine höhere Temperatur als beim Sieden annimmt und daher zu leicht befunden wird, oder dafs noch etwas Flüssigkeit zurückbleibt und dann sein Gewicht zu schwer ausfällt, so wie auch, dafs die Zersetzung der Dämpfe durch die hineindringende Luft nur unvollständig geschieht. Bei dem Wasser, wo das Herausströmen der Dämpfe in die kältere Luft leichter zu beobachten und ihre nachherige Verdichtung beinahe vollständig ist, kann man eher den rechten Zeitpunct treffen und das Mittel aus mehreren Versuchen nehmen. Ich unternehme es defshalb nicht aus meinen verschiedenen Wägungen, die ich in der angegebenen Weise mit den Dämpfen des Schwefelalkohols angestellt habe und die sehr beträchtlich von einander abweichen, irgend ein mittleres Resultat zu ziehen, und glaube mit weit gröfserer Zuversicht die Bestimmung von *Gay-Lussac* als genügend annehmen zu können.

Allgemein ist (wenn δ die Dichtigkeit des Dampfes, e seine Elasticität, t seine Temperatur nach R., A einen unbestimmten Coëfficienten bezeichnet):

$$\delta = A \frac{e}{213 + t}, \text{ also in unserm Falle}$$

$$0{,}0028987 = A \times \frac{333{,}786}{250{,}5}, \text{ also}$$

$$A = 0{,}0021748.$$

Dieser Bestimmung gemäfs habe ich nach der For
$\delta = 0{,}0021748 \frac{e}{213+t}$ die Dichtigkeiten der Däm
des Schwefelkohlenstoffes von -7° bis 47° R th
gegen Wasser, bei dem *Maxime* seiner Dichtigk
theils gegen den flüssigen Schwefelkohlenstoff von
nem specifischen Gewichte von 1,270 (nach Wägun
mit dem Pycnometer bei 11° R.), berechnet. Die
sultate enthält nachfolgende Uebersicht:

t	δ gegen Wasser	δ gegen Schwefelkohlenstoff von 1,270 spec. Gewicht
-7° R	0,0004066	0,00527
6	4358	344
5	4619	356
4	4764	375
3	5004	394
2	5280	416
1	5556	437
0	5964	468
+1	6144	484
2	6452	508
3	6621	521
4	7111	560
5	7468	588
6	7826	616
7	8206	646
8	8598	677
9	9006	710
10	9426	742
11	9805	772
12	0,0010324	813
13	10834	853
14	11286	889
15	11818	931
16	12318	970
17	12861	0,001012
18	13420	1056
19	13974	1100
20	14602	1149
21	15184	1195
22	15841	1244
23	16529	1301

t	δ gegen Wasser	δ gegen Schwefelkohlenstoff von 1,270 spec. Gewicht
+ 24° R	0,0017225	0,001355
25	18309	1441
26	19097	1503
27	19373	1525
28	20195	1590
29	20553	1618
30	21833	1719
31	22683	1786
32	23561	1855
33	24467	1926
34	25456	2004
35	26338	2073
36	27346	2153
37	28362	2233
38	29391	2314
39	30481	2400
40	31596	2487
41	32738	2577
42	33895	2668
43	35104	2764
44	36312	2859
45	36808	2898
46	38911	3063
47	40236	3168

Der Schwefelkohlenstoff zeichnet sich vor allen bisher bekannten Flüssigkeiten dadurch aus, daſs er mit einem groſsen specifischen Gewicht eine nicht minder bedeutende Flüchtigkeit, Elasticität und Dichtigkeit seiner Dämpfe besitzt.

Iodin.

1. *Ueber Säuerung des Iodins durch Salpetersäure,*

von

Arthur Connel, Esq. A. M.*)

Die Methoden, welche bis jetzt zur Säuerung des Iodins, Behufs der Bildung von Iodinsäure, befolgt worden sind, können offenbar auf folgende drei zurückgeführt werden:

1. Behandlung des Iodins mit alkalischen Lösungen, wobei gleichzeitig iodinwasserstoffsaures und iodinsaures Salz entstehen, von welchem letztern die Iodinsäure entweder nach der ursprünglichen Methode von *Gay-Lussac*, oder noch vollkommener nach den neueren Verfahrungsweisen von *Sérullas*, abgeschieden werden kann;**)

2. Behandlung mit Euchlorin, nach *H. Davy's* Angabe, und

3. Behandlung des Iodinchlorids mit Wasser und nachherige Scheidung der Iodinsäure durch Alkohol, was ebenfalls von *Sérullas* vorgeschlagen worden.

---

*) Aus dem *Edinb. New. Philosoph. Journ.* Jul. 1831. S. 72 ff. übersetzt von *Ad. Duflos*.

**) Die ursprüngliche Methode von *Gay-Lussac* ist jene, welche auch B. II. S. 391 als die am meisten praktische empfohlen wurde, nämlich Zersetzung des iodinsauren Baryts durch Schwefelsäure. *Sérullas* lehrte die Säure, *minder* vortheilhaft, aus dem iodinsauren Natrum mittelst Kieselflufssäure oder überschüssiger Schwefelsäure abscheiden. D.

Eine andere Methode bietet endlich auch noch, bei Anwendung gewisser Handgriffe, die Wirkung der Salpetersäure dar, und es steht zu erwarten, daſs diese letztere Methode in der Ausführung nicht weniger leicht, als eine der vorhergehenden, befunden werden dürfte.

Diese Einwirkung kann mit Vortheil in einem kleinen Maſsstabe studirt werden. Wenn ein wenig Iodin mit einer geringen Menge Salpetersäure in einer gewöhnlichen Proberöhre von ungefähr 5 Zoll Länge gekocht wird, so wird das Iodin aufgelöst und eine rothe Flüssigkeit gebildet. Kocht man nun die Flüssigkeit weiter, und verschlieſst die Oeffnung leicht mit einem Propfen: so sublimirt und condensirt sich Iodin an den Wänden der Röhre. Man spült dieses sublimirte Iodin durch Aufschütteln wieder in der Flüssigkeit herab, kocht weiter und setzt den Proceſs in dieser Weise so lange fort, bis kein Iodin weiter erscheint und die Flüssigkeit farblos ist. Wenn man nun das Sieden noch eine kurze Zeit unterhält, so nimmt die Flüssigkeit an Concentration zu und wird gewöhnlich milchig; gieſst man sie aus, und dampft zur Trockene ab, so bleibt eine weiſse Masse zurück, welche Iodinsäure ist, mit einem kleinen Hinterhalt von Salpetersäure.

Nachdem ich diese Versuche im Kleinen ausgeführt hatte, schritt ich zur Prüfung des Processes mit Anwendung gröſserer Mengen von Materialien, in Absicht auf dessen Benützung als Bereitungsmethode der Iodinsäure. Das Gefäſs, dessen ich mich bediente, war eine etwas breite und lange Phiole mit enger Mündung. In einem Versuche wandte ich 25 Gran Iodin

und $1\frac{1}{2}$ Unze rauchende Salpetersäure, dem Maſse nach, an; in einem andern die doppelte Menge von diesen Materialien. Nachdem Iodin und Säure in die Phiole gebracht worden waren, wurde der Inhalt zum Sieden gebracht; sobald sich etwas Iodin sublimirt und an den Seiten des Gefäſses condensirt hatte, wurde es durch Umherschwenken wieder in die Flüssigkeit herabgespült. Als der Proceſs einige Zeit hindurch gedauert hatte, bemerkte man das Erscheinen eines weiſsen krystallinisch körnigen Niederschlages; die Operation des Kochens und Herabspülens des sublimirten Iodins wurde fortgesetzt, bis alles freie Iodin aus dem ganzen Raume verschwunden war. Das Ganze wurde dann in eine flache Schale ausgegossen und zur Trockne verdampft. Etwas freies Iodin, welches noch zurückgeblieben war, verschwand bald durch Wirkung der Wärme. Der Rückstand von der Verdampfung bestand aus weiſslichen krystallinischen Körnern, welche Iodinsäure waren mit einem Hinterhalt an Salpetersäure, wovon sie durch ein oder zweimaliges Wiederauflösen in Wasser und nochmaliges Verdampfen befreit zu werden schien; sie hatte dann viel von ihrem krystallinischen Ansehen verloren und stellte eine weiſsliche zerfließsliche Masse dar, welche hier und da einen kleinen Stich ins Purpurne zeigte, von der Neigung der Säure durch die Abdampfungswärme zersetzt zu werden herrührend.

Die allgemeinen Eigenschaften der so erhaltenen Substanz thaten deren Identität mit der Iodinsäure zur Gnüge dar. Einer hinreichenden Wärme ausgesetzt, wurde sie zerlegt und Iodin sublimirt. Im Wasser aufgelöst gab die Lösung mit salpetersaurem Silber ei-

nen im Ammoniak löslichen Niederschlag. Mit Kali gesättigt lieferte sie durch Abdampfen ein, aus zusammengehäuften kubischen Krystallen bestehendes Salz, welches auf glühenden Kohlen verpuffte.

Die Menge der in diesem Procefs erhaltenen Säure mufs natürlich, je nachdem man mehr oder minder sorgfältig dem Verlust an Iodin vorgebeugt hat, verschieden ausfallen. Werden keine besondere Vorsichtsmafsregeln gegen den Verlust an Iodin in Dampfform angewandt und der Procefs nicht bis zum vollständigen Verschwinden des Iodins fortgesetzt, so nähert sich die Menge der erhaltenen Säure der des angewandten Iodins. Ich zweifele nicht, dafs bei dem Operiren mit den oben erwähnten relativen Verhältnissen an Iodin und Säure, ein weiterer Zusatz von Iodin, nach vollendeter Säuerung der ersten Portion, zulässig sey und der Procefs also noch weiter fortgesetzt werden könne.

Uebereinstimmend mit *Sérullas* habe ich gefunden, dafs Iodinsäure Gold nicht angreift. Auch bei Zuziehung von Wärme scheint ihre Lösung keine Wirkung auf das Metall auszuüben. Eben so indifferent verhält sie sich gegen Platin. Zink wird Anfangs unter Aufbrausen aufgelöst, besonders wenn die Säure verdünnt ist; die Einwirkung hört aber bald auf, wahrscheinlich wegen Bildung eines schwerlöslichen Salzes; beim Zusatze von noch mehr Zink wird die Flüssigkeit milchig. Eisenfeile bringt weder mit concentrirter, noch mit verdünnter Iodinsäure Aufbrausen hervor; wird aber die Flüssigkeit gekocht, so schlägt sich ein weifses Pulver nieder. Die aufgelöste Säure röthete Lackmus permanent, welcher Umstand aber

wohl von einer Spur noch anhangender Salpetersäure herrühren kann, da nach *Davy* die Säure die blauen vegetabilischen Farben zuletzt bleichen soll.

---

2. *Ueber die Wirkung der Salpetersäure auf Iod,*

von

Ad. Duflos.

Der Umstand, dafs die vorstehende Beobachtung *Connell's* nicht blos mit der im vorigen Hefte (S. 388) mitgetheilten Erfahrung von *Gaultier de Claubry* über Desoxydation der Iodsäure durch salpetersaure salpeterige Säure (Untersalpetersäure) einigermafsen im Widerspruche steht — insofern die rauchende Salpetersäure, deren sich der englische Chemiker zur Säuerung des Iods bediente, bekanntlich nichts Anderes, als eine Auflösung von Untersalpetersäure in Salpetersäure ist — sondern auch den, in mehreren unserer geschätztesten chemischen Handbüchern enthaltenen, Angaben über das Verhalten des Iodins zur Salpetersäure geradezu entgegen ist,*) machte eine Wiederholung der Versuche *Connell's* und eine weitere Ausführung derselben wünschenswerth. Es wurden daher folgende Versuche in dieser Beziehung angestellt:

1. *Zehn Gran* Iod wurden in einer kleinen Retorte mit ½ Unze rauchender Salpetersäure, von 1,50 spec. Gewicht, übergossen, die Mischung nach vorgelegter

*) Nach diesen soll nämlich weder das Iod von der Salpetersäure oxydirt, noch letztere durch ersteres zersetzt werden. (Vgl. unter andern *Gmelin*'s Handb. I. 438. *Thenard's* Lehrb. übersetzt von *Fechner* II. 134. *Dümas's* Handb. übersetzt von *Engelhart* I. 407. In dem Lehrbuche von *Berzelius* ist keine solche Angabe enthalten, vielmehr wird darin ganz allgemein gesagt, dafs die Salpetersäure durch alle brennbare Körper, wozu *Berzelius* das Iod rechnet, zersetzt werde.)

Vorlage durch eine untergesetzte Weingeistlampe bis zum Sieden erhitzt, und damit so lange fortgefahren, bis die Flüssigkeit in der Retorte farblos erschien. In der Vorlage war zugleich mit salpeteriger Säure viel Iod überdestillirt. Der Inhalt der Retorte wurde ausgegossen; es schwamm ein weifses krystallinisches Pulver darin, welches beim Zusatze von Wasser verschwand. Schwefelige Säure oder schwefeligsaures Kali erzeugten darin sogleich eine braune Trübung, nach wenigen Secunden hatte sich Iod in Krystallen ausgeschieden. Mit Natron gesättigt und dann mit salpetersaurem Baryte geprüft, entstand alsbald ein weifser Niederschlag, welcher sich wie iodsaurer Baryt verhielt; denn er war in Salpetersäure auflöslich und schwefeligsaures Kali schied aus der Auflösung augenblicklich Iod ab.

2. *Eine Unze* von derselben rauchenden Säure wurde in einer kleinen passenden Retorte, welche, anstatt in einen Kolben, in eine andere ähnliche Retorte ausmündete, über der Weingeistlampe so lange erhitzt, bis der Rückstand farblos erschien. Zu der farblosen Säure wurde nun Iod zugefügt, und mit der Erhitzung von Neuem bis zur Farblosigkeit des Rückstandes fortgefahren. Es entwickelte sich Stickoxydgas und Iod destillirte über. Der in der rückständigen farblosen Flüssigkeit herumschwimmende weifse krystallinische Niederschlag liefs schon auf Bildung von Iodsäure schliefsen, deren Gegenwart auch eine nähere Prüfung bestätigte. Jetzt wurde zu dem Inhalte der zweiten Retorte, welcher aus der überdestillirten salpeterigsauren Salpetersäure bestand, Iod zugesetzt, das Ganze bis zum Sieden erhitzt, dann, nachdem dieses einige

nommen, die rückständige gewässerte Salpetersäure von der abgelagerten Iodsäure abgegossen, letztere durch destillirtes Wasser aufgenommen, die Auflösung filtrirt und zur Trockene verdampft. Durch abermaliges Auflösen und Verdampfen wurde der letzte Hinterhalt an Salpetersäure verjagt und eine Säure erhalten, welche die ihr von *Davy* zugeschriebene Eigenschaft, das Lackmuspapier erst zu röthen und dann zu bleichen, besaſs. Die Menge betrug in diesem Versuche gegen $5\frac{1}{2}$ Drachme; in der vorgelegten Flasche war nur sehr wenig Iod übergegangen. Dieses Quantum an Iodsäure beträgt etwas mehr als die Rechnung seyn sollte, unstreitig wird aber dieses *Plus* durch einen Wassergehalt der Säure verursacht.

Die Folgerungen, welche sich aus diesen sämmtlichen Versuchen ergeben, sind also folgende:

1. Concentrirte Salpetersäure wird durch Kochen mit Iod zu Stickoxyd reducirt, während *Iod*säure entsteht.

2. Der geeigneteste Zustand der Salpetersäure zu diesem Behuf ist derjenige, wo sie frei von salpeteriger Säure und mit dem *Minimum* von Wasser verbunden ist.

3. Wasserreiche Salpetersäure, d. h. solche, welche chemisch mit Wasser gesättigt ist ($\dddot{N} + 5$ Aq.), erzeugt keine Iodsäure.

4. Salpeterige Säure haltige (rauchende) Salpetersäure erzeugt nur dann Iodsäure, wenn nach Entfernung der salpeterigen Säure noch Iod gegenwärtig ist. Salpeterige Säure reducirt die Iodsäure.

5. Die Eigenschaft der concentrirten Salpetersäure, das Iod zu oxydiren, kann mit Vortheil zur Darstellung der Iodsäure angewandt werden. Die im Versuche 6 beschriebene Verfahrungsweise scheint zu diesem Zwecke die geeigneteste zu seyn.

wurde durch die herabfließende Salpetersäure wieder herabgespült Der Theil, welcher sich in der aufgesetzten Röhre condensirt hatte, wurde nach beendigter Operation herausgenommen und gewogen; er betrug nah an 50 Gran. Die saure Flüssigkeit, woraus sich eine Menge glänzender Krystalle von Iodsäure abgelagert hatten, wurde abgegossen und in einer offenen Schale weiter verdampft. Als ungefähr nur noch 1 Unze Flüssigkeit übrig war, wurde die Schale vom Feuer entfernt, die Flüssigkeit nach der Abkühlung von den abgelagerten Krystallen abgegossen, letztere von Neuem im Wasser aufgelöst, die Auflösung filtrirt, und abermals verdampft. Die hierdurch erhaltene krystallisirte Säure besaſs einen geringen Stich ins Violett, und hielt noch einen kleinen Hinterhalt an Salpetersäure zurück. Sie war vollkommen krystallisirt und betrug am Gewicht 3½ Drachme.

6. In einen langen und enghalsigen Kolben wurde *eine halbe Unze* Iod mit 2½ Unze höchst concentrirter Salpetersäure von 1,55 spec. Gewicht übergossen, und hierauf in der Mündung des Kolbens eine, in einen stumpfen Winkel gebogene, zweischenkelige Glasröhre, welche mit dem äuſsern Ende in ein Wasser haltendes Gefäſs ausmündete, befestigt. Die Bildung von Iodsäure begann dieſsmal schon in der Kälte und konnte leicht daran erkannt werden, daſs die Flüssigkeit schon nach einigen Minuten von einem darin schwimmenden, feinen weiſsen Pulver milchig erschien. Das Ganze wurde nun bis zum Sieden erhitzt, und damit bis zur Farblosigkeit der Flüssigkeit fortgefahren. Nach Verlauf von 1½ Stunden war die Operation vollendet. Der Apparat wurde auseinander ge-

In derselben Notiz bemerkt Herr Prof. *Liebig*, dafs sowohl durch Auflösen von Schwefelantimon in, mit einigen Tropfen Salpetersäure versetzter, Salzsäure, Fällen der Auflösung durch Wasser, und Reduction des erhaltenen, gut ausgewaschenen Algarottpulvers, als auch durch Schmelzen eines Gemenges von Schwefelantimon, Salpeter und Weinstein, arsenfreies Antimon gewonnen werden könne. Indefs war gerade der Umstand, dafs mir dieses nicht gelang, Ursache, dafs ich zu jener, allerdings etwas complicirteren Methode meine Zuflucht nehmen mufste. *Duflos.*

II. Bei dieser Gelegenheit mag zugleich bemerkt werden, dafs in dem, im ersten Hefte des vorliegenden Bandes mitgetheilten, Aufsatz über Strychnin und Brucin, zwei Druckfehler sich eingeschlichen haben, welche ebenfalls leicht Mifsdeutungen herbeiführen könnten. S. 73. Z. 15 v. o. heifst es nämlich vom Strychnin, dafs absoluter Alkohol 0,33 davon aufnehme, wofür 0,03 zu lesen ist. Eben so mufs S. 71. Z. 5 v. u. in der Anmerkung, wo von der Empfindlichkeit der Salpetersäure als Reagens auf Brucin die Rede ist, anstatt $\frac{1}{700}$ *Brucin* gelesen werden $\frac{1}{7000}$, was nahehin die *Menge Brucin* ausdrückt, welches der S. 77 folgenden Angabe gemäfs in einer sechsfach verdünnten wässerigen Brucinlösung enthalten seyn wird. *Duflos.*

III. Ferner sind zu *Reichenbach's* trefflichen Abhandlungen *über die Producte der trockenen Destillation* im vorliegenden Bande nachfolgende Berichtigungen beizubringen. Da, wo von dem aufserordentlich geringen specifischen Gewichte des Eupions die Rede ist, S. 136. Z. 16 v. o., ist hinter Aether einzuschieben „*und die Blausäure.*" Aether und Blausäure sind nämlich die einzigen tropfbar flüssigen Körper, welche specifisch leichter sind als das Eupion. Da, wo S. 279. S. 6 v. o. vom specifischen Gewichte des Thiertheerfettes die Rede, mufs es heifsen: „*Er hat geschmolzen und erstarrt bei 20° C. ein specifisches Gewicht, nach mehreren Wägungen im Mittel,* = 92,56." Durch einen an unrechter Stelle eingeschobenen Punct ist der ganze Satz unverständlich geworden. *Schw.-Sdl.*

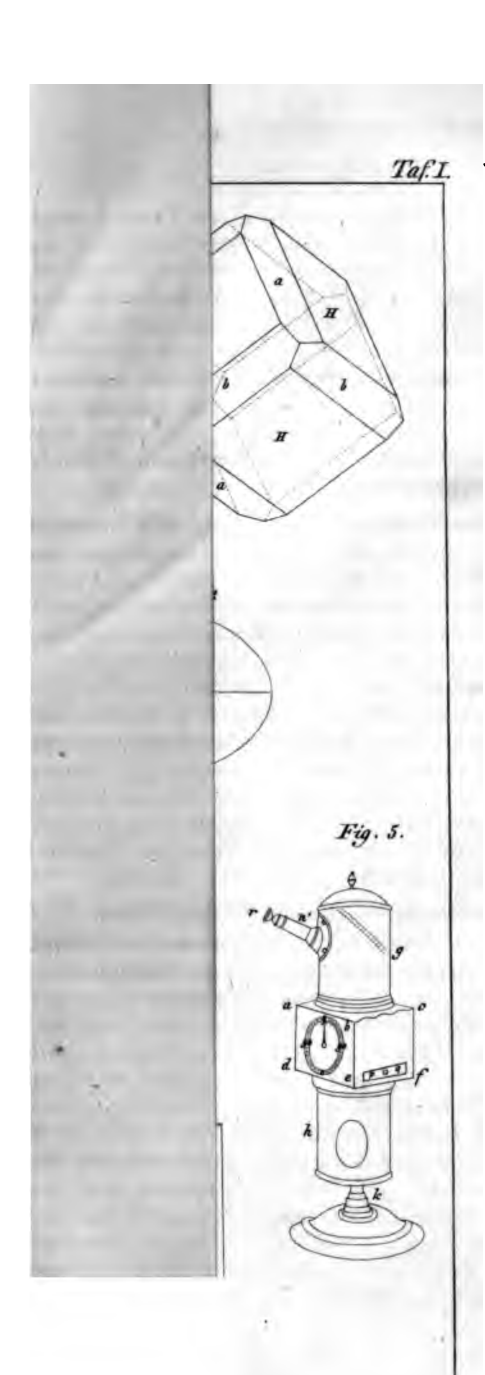
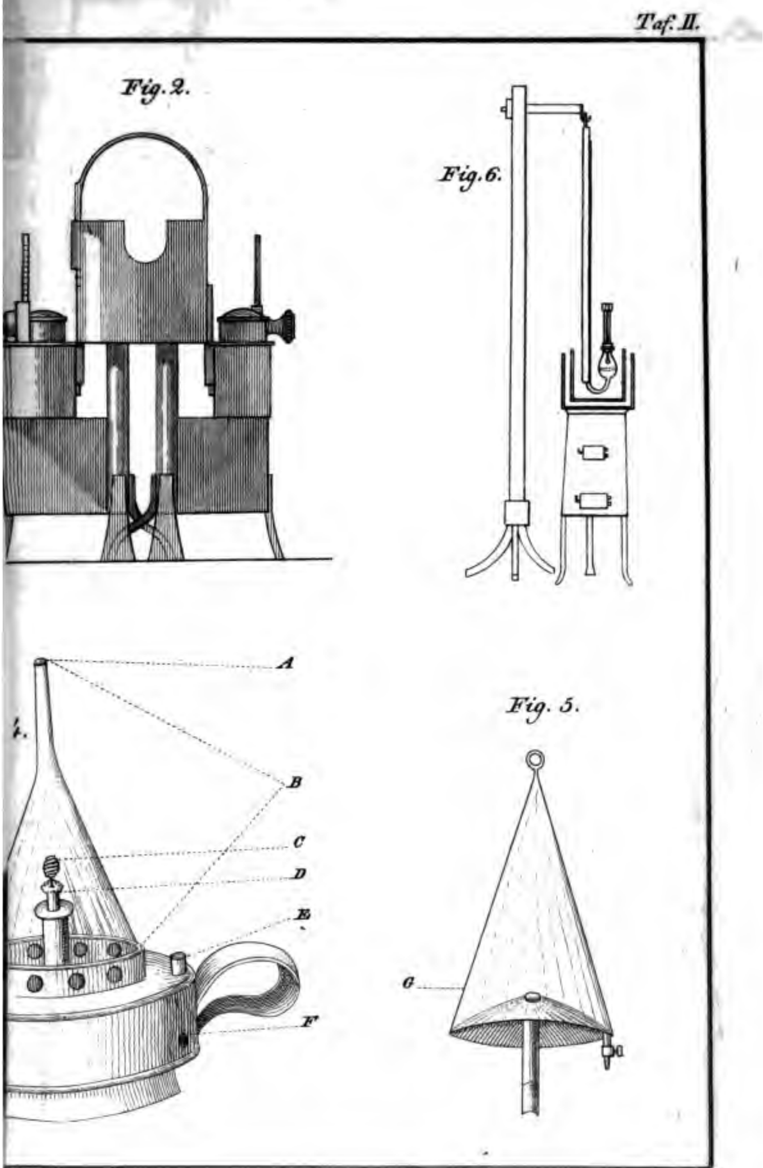


Fig. 5.


Taf. II.
Fig. 2.
Fig. 6.
A
B
C
D
E
F
Fig. 5.
G



